

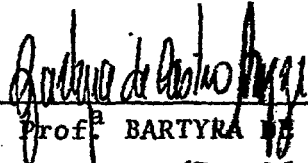
INIS-mf--7839

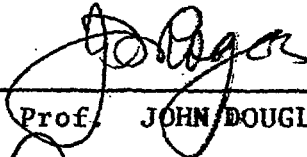
DETERMINAÇÃO DE URÂNIO E TÓRIO EM CARVÕES MINERAIS
BRASILEIROS UTILIZANDO ANÁLISE POR ATIVAÇÃO
COM NÊUTRONS EPITÉRMICOS

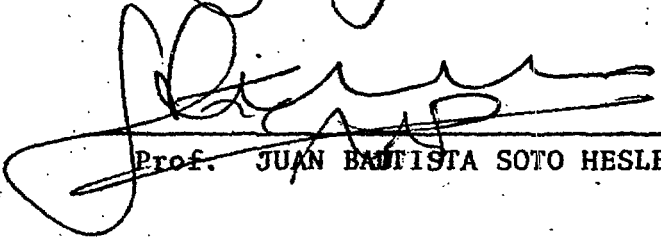
Luis Fernando Bellido Bernedo

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE
PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE
JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO
DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS (M.Sc.)

Aprovada por:


Prof. BARTYRA DE CASTRO AREZZO
(Presidente)


Prof. JOHN DOUGLAS ROGERS


Prof. JUAN BATISTA SOTO HESLES

RIO DE JANEIRO, R.J. - BRASIL
AGOSTO DE 1981

BELLIDO BERNEDO, LUIS FERNANDO

Determinação de Urânio e Tório em Carvões Minerais Brasileiros Utilizando Análise por Ativação com Nêutrons Epitérmicos. (Rio de Janeiro) 1981.

X, 81 p. 29,7 cm (COPPE-UFRJ, M.Sc., Engenharia Nuclear, 1981).

Tese - Univ. Fed. Rio de Janeiro. Faculdade de Engenharia

1. Radioquímica. I. COPPE/UFRJ. II. TÍTULO (Série)

A meus pais, meus familiares
e a minha noiva.

AGRADECIMENTOS

Ao concluir este trabalho de Tese, devo expressar meu profundo agradecimento às pessoas e instituições que contribuíram para sua realização:

À Dra. Bartyra de Castro Arezzo, Diretora do Departamento de Química do Instituto de Engenharia Nuclear, pela orientação e estímulo.

Ao meu pai, Dr. Alfredo Bellido Postigo, Diretor da Divisão de Química Pura e Aplicada do Instituto de Engenharia Nuclear, pelo constante apoio e incentivo.

Aos Professores do Programa de Engenharia Nuclear da Coordenação dos Programas de Pós-Graduação da Universidade Federal do Rio de Janeiro, pelos ensinamentos recebidos durante o curso de Mestrado.

Ao Instituto de Engenharia Nuclear, nos seus diferentes Departamentos, Divisões e Serviços, em especial a Manutenção Eletrônica, Biblioteca e Oficinas, que me auxiliaram durante o andamento do trabalho.

À Comissão Nacional de Energia Nuclear, pelo apoio financeiro, concedendo a Bolsa de Estudos.

Ao Departamento de Recursos Minerais da CNEN, que ofereceu as amostras de carvão.

Ao Engenheiro Hernani Augusto Lopes de Amorim, Superintendente Geral do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, por haver oferecido graciosamente as irradiações para este trabalho, e ao Eng^o Joel Alvarenga, Gerente da A-

rea de Operação do Reator.

A Técnica Química Marcia Serva Lowen, por sua valiosa colaboração no processamento de dados.

E a todo o pessoal científico, técnico e administrativo da Divisão de Química Pura e Aplicada do IEN, que de uma forma ou de outra prestaram importante contribuição.

RESUMO

Foi desenvolvida e sistematizada uma técnica experimental para a determinação de urânio e tório, em carvões minerais, utilizando o método de análise por ativação com neutrons e pitêrmicos.

Irradiaram-se num cilindro de cádmio, dezessete amostras diferentes de carvão, seis monitores de cobre para corrigir variações de fluxo de neutrons e três amostras de carvão-padrão do "National Bureau of Standard" dos Estados Unidos. As determinações de urânio e tório foram realizadas por medição das atividades ^{239}Np e ^{233}Pa , respectivamente, e formadas em reação (n, γ) e subsequente decaimento β^- . A medição do ^{239}Np foi feita por contagem do raio γ de 106,4 KeV usando-se um detector LEPS e a do ^{233}Pa por contagem do raio γ de 311,8 KeV num detector Ge(Li). Um analisador de 4096 canais e um computador PDP-11 completaram o equipamento básico de medida.

Na análise de dezessete amostras correspondentes a distintas camadas e alturas das Minas Charqueadas e Morungava, do Estado do Rio Grande do Sul, obteve-se uma precisão média de 3% e a sensibilidade do método é em torno de 100 ppb.

Além de urânio e tório é possível analisar mediante esta técnica até 20 outros elementos e, pelos resultados obtidos a técnica poderá ser utilizada em análise de rotina.

ABSTRACT

An experimental technique for ^{the}determination of uranium and thorium in coal by epithermal neutron activation was developed and systemized.

Seventeen different coal samples, six copper monitors for neutron flux corrections and three NBS standard coal samples were irradiated together in a cadmium cylinder. Uranium and thorium were determined by measuring the ^{239}Np and ^{233}Pa activities respectively, being both produced in (n,γ) reactions and subsequent β^- decay. The ^{239}Np was measured by counting the 106.4 KeV γ -ray in a LEPS detector and the ^{233}Pa by counting the 311.8 KeV γ -ray, but in a Ge(Li) detector. A 4096 multichannel analyzer and a PDP-11 computer complemented the basic measuring equipment.

An average precision of 3% was obtained in the analysis of seventeen coal samples coming from different strata and heights of Charqueadas and Morungava mines in Rio Grande do Sul State. The sensitivity of the method is around 100 ppb.

This technique will allow determinations of up to twenty elements, besides uranium and thorium, and it can be applied in routine analysis.

Í N D I C E

CAPÍTULO I	- INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II	- REVISÃO DA LITERATURA	3
II-1	- O Carvão Como Fonte Alternativa de Energia no Brasil	3
II-2	- Implicações com o Uso do Carvão: Poluição Ambiental	7
II-3	- Análise de Elementos Químicos em Carvão	8
II-3.1	- Determinações Utilizando Análise por Ativação	9
II-3.2	- Determinações em Usinas Termoelétricas	11
II-3.3	- Determinações do Teor de Urânio e Tório	14
CAPÍTULO III	- FUNDAMENTOS TEÓRICOS	16
III-1	- Análise por Ativação	16
III-2	- Fontes de Neutrons	17
III-2.1	- O Reator Nuclear	17
III-2.1.1	- Espectro de Fissão	18
III-2.1.2	- Espectro de Neutrons num Reator ...	20
III-3	- Reações Nucleares com Neutrons Epitérmicos	20
III-3.1	- Espectro de Neutrons Epitérmicos	20
III-3.2	- Seção de Choque de Ressonância	21
III-3.3	- Razão de Cádmiu	23
III-3.4	- Fator de Vantagem	25
III-4	- Análise por Ativação com Neutrons Epitérmicos	25
III-4.1	- Determinação Qualitativa	25
III-4.2	- Determinação Quantitativa	27
III-4.2.1	- Fatores que podem Afetar a Validez dos Resultados	29

	III-4.2.2 - Problema das Interferências Induzidas	31
	III-4.2.3 - Limite de Sensibilidade	33
CAPÍTULO	IV - MATERIAIS E MÉTODOS	35
	IV-1 - Escolha do Método	35
	IV-2 - Descrição do Método	38
	IV-2.1 - Amostras Analisadas	38
	IV-2.2 - Preparação das Amostras para Irradiação	39
	IV-2.3 - Condições de Irradiação	40
	IV-2.4 - Esfriamento e Acondicionamento das Amostras para Contagem	41
	IV-2.5 - Contagem das Amostras	42
	IV-2.5.1 - Sistema de Detecção e Medida	44
	IV-2.6 - Tratamento de Dados	44
CAPÍTULO	V - RESULTADOS	49
	V-1 - Correção das Variações do Fluxo de Nêutrons	49
	V-2 - Determinação do Fluxo de Nêutrons Epitérmicos	51
	V-3 - Concentrações de U e Th em Carvões Minerais do Brasil	51
	V-3.1 - Concentrações de Urânio	51
	V-3.2 - Concentrações de Tório	51
	V-4 - Concentrações de U e Th no Padrão NBS	52
CAPÍTULO	VI - DISCUSSÃO	61
CAPÍTULO	VII - CONCLUSÕES	66
APÊNDICES		
	I - Abreviações e Notações usados no Texto	72
	II - Certificado de Análise do Padrão NBS	73
	III - Disposição das Amostras e Monitores dentro do Cilindro de Cádmiu	74
	IV - Tratamento de Erros	75
	V - Radionuclídeos que Interferem na Análise do Urânio e do Tório	78
	VI - Precisão dos Resultados	79

VII - Cálculo do Limite de Sensibilidade . 80

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Surgida a crise de energia, com o aumento súbito dos preços do petróleo, é agora preocupação de primeira importância em todos os países, a procura das denominadas fontes alternativas de energia para atender à crescente demanda energética.

No Brasil, a porcentagem maior de recursos não renováveis corresponde ao carvão mineral com 93% e a Comissão Nacional de Energia, com base em estudos de viabilidade técnica e econômica considerou que os únicos substitutos imediatos do petróleo são o carvão e o álcool. Num plano elaborado para o atendimento energético a curto prazo (1980-1985) estima que na hipótese de uma menor contribuição do carvão, a produção anual deste combustível, seria de 26 milhões de toneladas por ano, isto é, seis vezes maior do que a produção atual.

A utilização do carvão mineral em usinas termoeletricas e em indústrias de um modo geral constitui, por outro lado, motivo de grande preocupação dos órgãos de controle ambiental por ser o carvão uma fonte potencial de poluição, pois contém como impurezas em sua matriz, ao nível de traços, constituintes tóxicos inorgânicos.

Trabalhos publicados, demonstram que em países de grande consumo de carvão mineral, os níveis destas impurezas inorgânicas tem aumentado progressivamente e agora são já expressivos. Em consequência, é necessário realizar um estudo completo, para se conhecer e avaliar o impacto no meio ambiente, causado pela presença de elementos voláteis, dos compostos voláteis que se formam durante a combustão e também dos elementos pesados que acompanham as cinzas volantes.

Para avaliar os problemas da poluição ambiental, surge também o problema de como medir os níveis de concentração das impurezas através de técnicas analíticas confiáveis, rápidas e de maior sensibilidade que aquelas que são geralmente usadas na química analítica convencional.

O carvão é um combustível que contém quantidades variáveis de diversos elementos e assim na escolha das técnicas de medida terão preferência às técnicas que determinam multielementos.

Em vista das perspectivas imediatas de se utilizar o carvão mineral no Brasil, como fonte alternativa de energia, considera-se premente a realização de trabalhos semelhantes aos já estabelecidos em vários países nos seus programas de controle ambiental. Nestes programas determinam-se os níveis de impurezas em carvão, como material poluente, estudando-se também o comportamento dessas impurezas durante a combustão e sua distribuição, após liberação no meio ambiente.

O objetivo principal do presente trabalho, foi o desenvolvimento de uma técnica para determinar U e Th utilizando a análise por ativação com neutrons epitérmicos e conhecer os níveis de urânio e tório em carvões minerais brasileiros. Dependendo dos níveis encontrados, este trabalho terá prosseguimento para acumular dados suficientes que permitam medir as emissões radioativas em usinas termoelétricas a carvão. Isto porque, na combustão do carvão, as emanções e radionuclídeos voláteis das séries de decaimento do ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th , serão liberados na atmosfera e elementos como o U e Th e outros radionuclídeos não voláteis poderão também ser levados pelas cinzas volantes contribuindo, em ambos os casos, para o aumento da radioatividade ambiental.

CAPÍTULO II

REVISÃO DA LITERATURA

II-1 O CARVÃO COMO FONTE ALTERNATIVA DE ENERGIA NO BRASIL

O problema energético mundial foi agravado nos últimos anos, com os aumentos constantes dos preços do petróleo, antecipando-se assim a procura de fontes alternativas de energia.

O Balanço Energético Nacional de 1978, demonstra que o consumo de energia primária no Brasil foi mais do dobro em relação a 1967, (256%), e as previsões indicam que este consumo deverá também dobrar em 1987, (526%)⁽¹⁾. Isto leva a reconhecer que o consumo de energia dobra em períodos de 10 anos. Se assim o for, o país deverá fazer um esforço considerável para a tender à crescente demanda interna.

No Brasil, a maior reserva energética disponível na atualidade é o carvão, que representa 92,3% das reservas não renováveis e a menos que outra fonte apareça, o carvão mineral deverá ser a futura opção para a concepção de um plano energético a médio e a longo prazo.

A participação do carvão nacional no atendimento do consumo de energia primária, foi e ainda é insignificante. Assim, nos anos de 1967 e de 1977, esta participação foi apenas de 2,8% e 1,7%, respectivamente, cabendo ao petróleo a maior participação (mais de 50%) e sendo que, na atualidade, aproximadamente 80% desse petróleo é importado.

Em 1977, formulou-se uma projeção do consumo energético, para os dez anos seguintes, considerando-se as prin-

cipais fontes de energia e a porcentagem de sua contribuição.
Tabela (II.1).

TABELA (II.1) - PROJEÇÃO DO CONSUMO ENERGÉTICO PARA 1987 (1)

FONTE	%
Hidráulica	38,8
Petróleo	38,1
Biomassa	9,8
Carvão	6,6
Urânio	4,6
Outras	2,1

Nesta projeção, dos 6,6% da participação do carvão, apenas 2,2% corresponderiam ao carvão nacional devendo-se, portanto, importar os 4,4% restantes; mas no que refere ao carvão nacional o acréscimo de sua contribuição seria só de 0,5% em relação ao 1,7% de 1977.

Isto induz a pensar, que naquela data, foi adotado um balanço energético completamente desvinculado das reservas mineráveis do país. Porém, confrontando-se a realidade e em vista das crescentes dificuldades para a satisfação da demanda energética, sem dúvida, serão traçados novos planos de atendimento nos quais, pelo menos a longo prazo, o carvão nacional venha a ter maior significação não só pelo volume de suas reservas mas também pelo fato de ser agora possível a obtenção a partir do carvão, de praticamente todos os derivados do petróleo.

Neste particular, é oportuno aqui citar que a África do Sul, onde o carvão responde por 80% do consumo de energia, adotou uma economia industrial baseada no aproveitamento de carvão, não somente para a geração do vapor, a produção de combustível sólido, a produção de gás e termoelectricidade, mas também para a produção de derivados do petróleo ^(2,3) como: gasolina, óleo diesel, etileno, produtos químicos, resíduos pesados,

amônia, enxôfre, etc.

A Comissão Nacional de Energia (CNE), criada em 1979, estabeleceu a nova política energética para o Brasil, baseando o programa energético na utilização de cinco fontes de energia, técnica e economicamente mais importantes: hidráulica, nuclear, petróleo, carvão e álcool (etanol) ⁽²⁾.

A CNE elaborou também um plano de atendimento energético para 1985, passando a considerar o carvão e o álcool como os únicos substitutos imediatos do petróleo. Tabela (II.2).

TABELA (II.2) - PLANO DA COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA (EM BARRIS DE PETRÓLEO POR DIA)

	1979	1985-H.1	1985-H.2
Petróleo importado	1.000.000(83,3%)	1.000.000(55,6%)	1.000.000(55,6%)
Petróleo nacional	170.000(14,2%)	370.000(20,6%)	500.000(27,8%)
Álcool	30.000 (2,5%)	170.000 (9,4%)	170.000 (9,4%)
Carvão	-	260.000(14,4%)	130.000 (7,2%)
TOTAL	1.200.000(100%)	1.800.000(100%)	1.800.000(100%)

Pode-se observar que mantendo-se constante a importação de petróleo, a participação do carvão fica na dependência do aumento da produção de petróleo nacional. Na hipótese 1, a contribuição do carvão corresponderá a uma produção adicional de 33.500.000 t/ano e; na hipótese 2, a produção adicional de carvão beneficiado será de 16.800.000 t/ano.

A estes níveis de produção, em cada caso, deverão somar-se 9.400.000 t/ano exigidas para a satisfação da demanda de outros setores não relacionados com substituição do petróleo. Na hipótese 2, a produção do carvão mineral atingiria o valor total de 26.000.000 de t/ano e sua utilização, com indicação de quantidades, pode-se apreciar na Tabela (II.3).

TABELA (II.3) - CONSUMO DE CARVÃO MINERAL PARA O ANO DE 1985-H.2

SETOR DE CONSUMO	QUANTIDADE x 1.000 t
Substituição de petróleo	16.800
Coqueria - alto forno	2.400
Forno elétrico de redução	800
Coque de fundição	280
Siderurgia - redução direta	120
Fábrica de cimento	150
Gaseificação	2.300
Cerâmica e olaria	10
Papel e celulose	150
Petroquímica	1.000
Termoeletricidade	2.100
Ferrovia	90
	26.200

Uma produção de 26 milhões de toneladas de carvão representam uma quantidade relativamente pequena quando comparada com as reservas mineráveis do Brasil, que são de 11 bilhões de toneladas, e com a produção de um país tradicionalmente carvoeiro, como os Estados Unidos que em 1978 produziu 610.000.000 toneladas.

No programa energético a curto prazo (1980-1985) da CNE, o carvão deverá substituir somente o óleo combustível e o gás liquefeito de petróleo, cabendo ao álcool a substituição total ou parcial da gasolina e do óleo diesel.

Na atualidade o carvão no Brasil vem sendo utilizado em aplicações tradicionais, isto é, na siderurgia e para a geração de vapor. A produção de carvão mineral em 1978 foi de 4.000.000 de toneladas e em 1979 chegou a 5.500.000, com participação de três Estados: Santa Catarina (3.200.000 t), Rio Grande do Sul (2.000.000 t) e Paraná (300.000 t). Esta produção terá de crescer umas 6 vezes para garantir 26 milhões de toneladas que se precisariam, em 1985, segundo o plano da CNE e considerando-se

ainda a hipótese 2, que é a de menor contribuição de carvão.

II-2 IMPLICAÇÕES COM O USO DO CARVÃO: POLUIÇÃO AMBIENTAL

A grande desvantagem da utilização do carvão mineral, como fonte de energia, é o problema da poluição, tanto na extração e processamento do minério quanto na sua queima em usinas termoeletricas ou em outras instalações industriais que usam este combustível.

No primeiro aspecto, pode-se citar por exemplo que, nos níveis atuais de produção em Santa Catarina a poluição da atmosfera, do solo e dos mananciais de água, causada pelos rejeitos do beneficiamento, alcançou já níveis de alerta no sul do Estado. Quando a produção sextuplicar, os níveis de poluição poderão atingir níveis insuportáveis.

O aspecto relacionado com a queima do carvão, é ainda mais grave devido ao comprometimento de maiores áreas por dispersão de poluentes em volta das usinas industriais. O carvão mineral é uma fonte potencial de poluição em razão de ter constituintes inorgânicos que se bem se encontrem a níveis de traços na sua matriz, poderão tornar-se significantes devido ao grande e contínuo consumo de carvão.

Em consequência, é de fundamental importância realizar estudos para avaliar o impacto destes poluentes no meio ambiente, particularmente dos elementos voláteis ou dos que formam compostos voláteis durante a combustão. Um caso especial é a presença de urânio e tório, pelos riscos adicionais da contaminação radioativa a que podem dar lugar, já que durante a queima do carvão as emanações e radionuclídeos voláteis, das séries de decaimento de U-238, U-235 e Th-232, serão liberados para a atmosfera ⁽⁴⁾, enquanto que o urânio e tório assim como os radionuclídeos não voláteis poderão ser levados pelas cinzas volantes.

Citam-se a seguir, e também nas seções que vem em continuação, alguns fatos e estudos realizados em relação aos pontos gerais acabados de expor.

O carvão extraído das minas, apresenta um elevado teor de cinzas (componentes inorgânicos), entretanto através do beneficiamento, pode-se reduzir substancialmente a quantidade desses componentes. Por exemplo, o carvão de Santa Catarina sai da mina com 65% de cinzas; sofre uma pré-lavagem na boca da mina, que elimina 70% de rejeito franco. Em seguida, é levado para o lavador Central de Capivari, onde são separadas a fração metalúrgica e carvão vapor com, respectivamente, 18,5% e 32% de cinzas.

Capes e col. (5) acompanharam o processo de beneficiamento em carvões canadenses, americanos e brasileiros, examinando elementos químicos pesados ao nível de traços e concluíram que estes níveis, na maioria dos casos, se mantiveram baixos. Entretanto, mesmo que a maior parte dos elementos sejam removidos durante o beneficiamento, o problema da poluição torna-se significativo devido ao grande consumo do carvão, (6×10^6 ton/ano) em usinas termoelétricas convencionais.

Os trabalhos de Bertine e Goldberg (6) demonstraram que durante a queima de combustíveis fósseis, alguns elementos químicos são liberados para atmosfera e posteriormente são transferidos para os oceanos numa taxa comparável aos processos naturais. Esses pesquisadores estimaram, que durante a combustão, liberariam-se de acordo com sua volatilidade seletiva os seguintes elementos: As, Hg, Cd, Sn, Sb, Pb, Zn, Tl, Ag e Bi. Mencionaram, também, que aproximadamente 10% das cinzas do carvão serão transferidos para a atmosfera na forma de cinzas volantes ("fly ash").

O trabalho realizado por Klein e Rusell (7), nas vizinhanças de uma usina termoelétrica a carvão, evidenciou o enriquecimento no solo dos seguintes elementos: Ag, Cd, Cs, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Ti, Zn; nas plantas o enriquecimento se deu em relação aos elementos: Cd, Fe, Ni e Zn.

II-3 ANÁLISE DE ELEMENTOS QUÍMICOS EM CARVÃO

Nos Estados Unidos, a Lei "Clean Air Act", revisada em 1970, enfatiza a necessidade de serem medidos exata e pre-

cisamente os níveis de elementos e compostos químicos no meio ambiente ⁽⁸⁾.

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, mantém um programa de monitorização ambiental, ao nível de traços, para os seguintes combustíveis: carvão, cinzas volantes, óleo combustível e gasolina.

Análises desses materiais efetuadas por nove laboratórios, usando técnicas diferentes, mostraram grande dispersão entre os resultados encontrados na determinação de U, Hg, Be, Pb, Cd, As, Mn, Co e F entre 28 elementos analisados.

Isto veio demonstrar a necessidade de serem estabelecidos padrões de referência para a avaliação dos métodos analíticos e do controle de qualidade.

Procurando normalizar os resultados, o "National Bureau of Standards-NBS", preparou padrões de referência para análises de carvão e cinzas volantes, o SRM-1632 e o SRM-1633, respectivamente ⁽⁹⁾. Estes padrões foram enviados para serem analisados por quatro diferentes laboratórios que determinaram 37 elementos no carvão e 41 nas cinzas volantes, usando a técnica instrumental de análise por ativação por nêutrons térmicos, (INAA). Dois desses laboratórios empregaram independentemente as técnicas de análise por ativação com fótons (PAA), e a radiometria para U, Th e K. A análise dos resultados demonstrou que foi muito pequena a dispersão entre os valores apresentados pelos quatro laboratórios e que estes resultados estavam concordantes com os valores certificados pelo NBS.

II-3.1 Determinações Utilizando Análise por Ativação

Block e Dams ⁽¹⁰⁾ analisaram 43 elementos em carvões minerais, por INAA, medindo tanto núclídeos de meia vida longa como núclídeos de meia vida curta. Pesquisaram a sensibilidade e reprodutividade das análises, assim como o problema de homogeneidade das amostras.

Estes mesmos autores, num segundo trabalho (11), determinaram 44 elementos em carvões de 12 minas belgas e também em cinzas, utilizando INAA e ativação com nêutrons de 14 MeV para analisar Si e O. Nesta ocasião, estudaram também a volatilidade dos constituintes inorgânicos na combustão, comparando as concentrações dos elementos no carvão e nas suas cinzas; concluíram que Hg, As, Se e Sb são emitidos preferencialmente durante a formação das cinzas e fazendo notar que a 900°C, estas cinzas não representam adequadamente as condições de combustão numa usina termoelétrica.

As técnicas por ativação com nêutrons térmicos, a ativação com nêutrons térmicos combinada com separação química, espectrografia ótica de emissão, espectrometria de absorção atômica, espectrometria de fluorescência de raios-X e absorção seletiva de íons foram usados por Ruch et al. (12), para determinar 61 elementos em carvões dos Estados Unidos. Os resultados demonstraram que a técnica instrumental de análise por ativação com nêutrons térmicos é exata e precisa para a determinação de pelo menos 40 elementos.

Nadkarni (13), com o objetivo de avaliar até que ponto a queima do carvão mineral, como combustível, pode contribuir para a poluição ambiental, empregando a técnica INAA, determinou nos padrões SRM-1632 e SRM-1633 do NBS, 39 elementos e comparou seus resultados com os encontrados na literatura. Neste mesmo trabalho faz uma revisão das diferentes técnicas utilizadas para análise de traços de elementos químicos no carvão.

Steinnes e Rowe (14) analisaram carvões empregando, pela primeira vez, a técnica de ativação com nêutrons epitérmicos, técnica esta já amplamente usada para materiais geológicos e análises ambientais (15-21). Estes pesquisadores, determinando 25 radionuclídeos de vida curta, levaram a efeito um estudo comparativo entre as técnicas de INAA e ENAA. Concluíram que a técnica ENAA, por apresentar resultados mais exatos e mais precisos, era mais vantajosa para a determinação dos elementos Ga, As, Br, Sr, In, Cs, Ba, La, Sm, Ho, W e U.

Num segundo trabalho (22), eles determinaram 30 elementos medindo radionuclídeos de vida longa. Os resultados demonstraram que a técnica ENAA é mais sensível para os elementos: Ni, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Mo, Sb, Cs, Ba, Sm, Tb, Hg, Ta, W, Th e U. Para os elementos: Sc, Cr, Fe, Co, La, Ce, Nd, Eu, Yb e Lu, a técnica INAA apresenta melhores resultados. Comparando as duas técnicas, os resultados foram amplamente discutidos para cada elemento separadamente, considerando os problemas de interferentes e os da matriz do próprio carvão mineral.

II-3.2 Determinações em Usinas Termoelétricas

Vários trabalhos foram realizados em usinas termoelétricas, com a finalidade de avaliar o comportamento de alguns elementos, presentes no carvão mineral, durante a combustão.

Davidson e col. (23) determinaram traços de elementos em cinzas volantes, correlacionando as concentrações, de 25 elementos encontrados, com o tamanho das partículas nas cinzas e concluíram que a concentração de Pb, Tl, Sb, Cd, Se, Ag, Zn, Ni, Cr e S aumenta com a diminuição do tamanho da partícula.

A análise dos resultados demonstra quatro pontos de grande significação:

- i. na queima do carvão se produz enriquecimento de certos elementos, de preferência nas partículas emitidas de menor tamanho;
- ii. as mais altas concentrações desses elementos traços são encontradas em partículas (0,5-10,0 μm) que podem-se depositar na região pulmonar do sistema respiratório;
- iii. os dispositivos de controle conhecidos são pouco efetivos para removerem as partículas mais tóxicas;
- iv. as estimativas das emissões de elementos tóxi-

cos, tomando como base as análises de cinzas volantes coletadas nos precipitadores de partículas, são muito mais baixas do que os valores verdadeiros.

Estes mesmos pesquisadores, considerando a dependência da concentração com o tamanho da partícula, propuseram um mecanismo envolvendo a volatilização em alta temperatura, seguida de uma condensação preferencial ou adsorção dos elementos nas partículas menores. Os métodos analíticos empregados foram a espectroscopia de massa, espectroscopia ótica de emissão, espectroscopia de absorção atômica e a espectroscopia de fluorescência de raios-X. De todas as técnicas usadas a espectroscopia de absorção atômica foi considerada a de maior exatidão.

Ondov, Ragaini e Biermann (24), estudaram também o enriquecimento de elementos traços, em função do tamanho das partículas, em amostras de material em suspensão (aerosóis) coletados no interior e na parte mais alta da chaminé, de duas usinas termoeletricas. Utilizando a análise por ativação instrumental, espectroscopia de absorção atômica e a espectroscopia de fluorescência de raios-X, determinaram 45 elementos. Segundo Ondov, numa caldeira típica, durante a combustão do carvão, há uma emissão de 55-85% do material inorgânico. Mesmo que a emissão desse material seja controlado por removedores de partículas (precipitadores eletrostáticos, ciclones e lavadores), as substâncias que são voláteis na temperatura em torno de 1500°C , condensam posteriormente nas partículas leves que não são removidas por estes instrumentos e, conseqüentemente, os aerosóis cinzas volantes são largamente emitidos para a atmosfera.

Os resultados obtidos por Ondov et al, são comparados com outros estudos semelhantes realizados também em usinas termoeletricas e são discutidos finalmente, os processos de enriquecimento durante a combustão e do enriquecimento geoquímico dos elementos no carvão. O resultado da comparação entre o enriquecimento de elementos em aerosóis, liberados por uma usina termoeletrica, com o valor médio de um levantamento feito em 29 cidades, sugere uma contribuição significativa da usina, nas concentrações

de elementos Se, As, Mo, W, U, Co e Ga. Ver Tabela (II.4).

TABELA (II.4) - CONTRIBUIÇÃO ESTIMADA (%) DAS USINAS TERMOELÉTRICAS A CARVÃO, TOMANDO COMO REFERÊNCIA A MÉDIA DAS CONCENTRAÇÕES (TRAÇOS) DETERMINADAS EM 29 CIDADES DOS ESTADOS UNIDOS E EUROPA

ELEMENTO	%	ELEMENTO	%
Se	90	Co	58
Cd	34	Ba	41
As	160	Ga	69
Sb	8	Cr	24
Zn	20	V	7
Mo	50	Be	27
Pb	99	Fe	24
W	84	Ca	16
In	9	K	14
U	150	Mn	1,9

Klein e colaboradores (25) estudaram o comportamento de 37 elementos, ao nível de traços, durante a combustão numa usina termoeletrica a carvão, através do balanço de massa (entrada e saída) de cada um dos elementos. Usando diferentes técnicas de medida foram analisadas amostras de carvão, escoria, cinzas volantes e gases produzidos durante a combustão. A maioria dos elementos foi analisada pela técnica INAA. Para os elementos como o Cd, Pb e Zn deu-se preferência à técnica da diluição isotópica conjugada com a espectrometria de massa. O Hg foi determinado por espectroscopia de absorção atômica e o Se por cromatografia gasosa com detetor especial. Cu, Ga, Ni e Sr foram determinados por fluorescência de raios-X.

De acordo com o comportamento dos elementos, os resultados foram reunidos em três classes. Na primeira classe, figuram aqueles elementos que demonstraram uma partição preferencial entre a escória e as cinzas volantes: Al, Ba, Ca, Ce, Co, Eu,

Fe, Hg, K, La, Mg, Mn, Pb, Se, Si, Sm, Sr, Ta, Th e Ti. Na segunda classe, reúnem-se aqueles que preferencialmente ficam nas cinzas volantes: As, Cs, Cu, Ga, Pb, Sb, Se e Zn. Finalmente, na terceira classe aqueles elementos que demonstram preferência para a corrente gasosa: Hg, Se, Cl e Br. Os elementos Cr, Sc, Na, Ni, U e V, demonstram ter um comportamento intermediário entre as duas primeiras classes.

Weaver (26) empregou a técnica de INAA para determinar Hg e Se em carvão mineral. O método, fundamentalmente consiste em medir, com um detector tipo LEPS ("low energy photon detector") raios-X e raios γ de baixa energia, emitidos pela matriz irradiada. A sensibilidade, nas condições de irradiação, foram de 50 a 150 ppb respectivamente para o Hg e o Se e não foi necessário fazer correções para a presença de interferentes.

Orvini et al. (27) modificaram uma técnica que envolve combustão, sem dissolução prévia da amostra, e que se aplica a matrizes orgânicas, para determinar quantitativamente Se, As, Zn, Cd e Hg (elementos de grande interesse em poluição ambiental) por INAA, em diferentes matrizes.

II.3.3 Determinações do Teor de Urânio e Tório

Para a determinação de U e Th, ao nível de traços, os métodos instrumentais que podem ser empregados são: a espectrometria de massa, espectrometria de raios-X e a ativação com nêutrons. Para matrizes complexas, a técnica que melhor se aplica é a INAA. As vantagens que esta técnica apresenta sobre as demais são: não é destrutiva, é exata, precisa e permite determinar simultaneamente vários elementos em diferentes tipos de matrizes. As únicas limitações da técnica são aquelas relacionadas com as propriedades nucleares dos elementos e que são independentes da forma física ou química.

Outras técnicas nucleares, para a determinação de urânio e tório, se baseiam na propriedade nuclear que estes elementos tem de fissionar-se quando irradiados num reator nuclear.

Saadia Amiel ⁽²⁸⁾ determinou urânio e tório medindo a emissão de nêutrons retardados de alguns produtos de fissão, com um limite de sensibilidade de 10^{-7} g para o urânio e 10^{-6} g para o Th. Esta técnica, entretanto, requer medidas imediatas após o final da irradiação pois a meia vida dos emissores situa-se entre frações de segundo e um minuto.

Medidas dos danos causados (rastros) em materiais plásticos, como por exemplo o policarbonato, pelo recuo dos fragmentos de fissão, permitem determinar concentrações de urânio e tório da ordem de ng ⁽²⁹⁾.

Becker e La Fleur ⁽³⁰⁾, fizeram um levantamento bibliográfico de grande número de trabalhos e técnicas nucleares usadas na determinação de urânio.

Weaver ⁽³¹⁾, desenvolveu uma técnica instrumental para medir urânio em amostras para controle ambiental (entre elas o carvão). A técnica consiste em medir raios-X e raios γ , do ^{133}I produzido na fissão do ^{235}U , utilizando um detector LEPS. A sensibilidade, nas condições de irradiação, foi de 25 ng por grama de amostra.

CAPÍTULO III

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

III.1 ANÁLISE POR ATIVAÇÃO

É uma técnica nuclear de análise que consiste em transformar nuclídeos estáveis em nuclídeos radioativos, através de reações nucleares com nêutrons ou partículas carregadas, e medir subsequentemente a radioatividade induzida.

Após a irradiação pode ser necessária ou não, a separação química para a determinação da radioatividade induzida. A separação é indispensável quando são também produzidas radioatividades interferentes na amostra ou quando a amostra absorve uma fração da radiação a ser medida. Se não for necessária a separação química, o método apresenta vantagens sobre a maioria dos outros métodos de análise pois conserva as condições originais da amostra, além de ser rápido e permitir determinações simultâneas de vários elementos. Acrescentam-se a estas vantagens, outras que surgiram mais recentemente com o emprego dos modernos detetores semicondutores de alta resolução que acoplados a espectrômetros possibilitaram o uso de técnicas rápidas de computação e processamento de dados facilitando a análise quantitativa.

A radioatividade induzida na ativação por nêutrons, para um determinado nuclídeo, pode ser calculada pela seguinte equação:

$$A = \frac{m \cdot N_a \cdot f_i}{M_A} \cdot \phi \cdot \sigma (1 - e^{-\lambda t}) \quad (\text{III.1-1})$$

sendo A = atividade induzida em dps;

- m = massa do nuclídeo a ser analisado, em gramas;
 N_a = número de Avogadro;
 f_i = fração isotópica do nuclídeo a ser analisado;
 M_A = massa atômica do elemento;
 ϕ = fluxo de nêutrons, em $n/cm^2/seg$;
 σ = seção de choque, em barns ($1b = 10^{-24} cm^2$)
 λ = constante de decaimento do nuclídeo;
 t = tempo de irradiação.

O termo $(1 - e^{-\lambda t})$ é conhecido como fator de saturação, pois a atividade máxima é alcançada quando este fator se aproxima da unidade.

III.2 FONTES DE NÊUTRONS

As fontes de nêutrons são as reações nucleares. As fontes mais simples, são as obtidas da combinação de emissores alfa ou gama, tanto naturais como artificialmente produzidas, com elementos leves. Os emissores α naturais - como o Ra, Po, etc. - são intimamente misturados com elementos leves como o Be, e dão origem a nêutrons com um espectro de energia variável. Nêutrons monoenergéticos podem ser obtidos com emissores γ , ^{24}Na , ^{88}Y , ^{124}Sb , etc. e Be ou D_2O .

Outras fontes de nêutrons são as de reações nucleares produzidas por íons acelerados em máquinas de diversos tipos: Van de Graaf, ciclotrons, betatrons, sincrociclotrons, cosmotrons, etc. Algumas reações que tem lugar são $^3T(d,n)^4He$, $^2H(d,n)^3He$, $^3He(d,n)^4He$, $^7Li(p,n)^7Be$, $^9Be(d,n)^{10}B$, $^7Li(d,n)^4He + ^4He$.

Sem dúvida, levando grande vantagem, a fonte mais fértil de nêutrons é a reação de fissão que ocorre nos reatores.

III-2.1 O Reator Nuclear

Um reator nuclear é uma usina que queima material

fissionável (^{235}U , ^{239}Pu ou ^{233}U) e planejada de tal modo de manter a reação de fissão em cadeia.

Em cada processo de fissão, cerca de 3 nêutrons são emitidos; entretanto, a condição essencial em qualquer reator é que pelo menos um dos nêutrons produza outra fissão, antes que escape ou seja usado em outro tipo de reação nuclear.

Para cada tipo de reator existe uma massa mínima ou crítica, abaixo da qual a reação em cadeia não se mantém. Na maioria dos reatores, atualmente em operação, os nêutrons térmicos são usados para propagar a reação em cadeia. Os nêutrons produzidos na fissão são emitidos com energia cinética média de 2 MeV, de modo que, nos reatores, é necessário usar moderadores cuja função é atenuar os nêutrons para as energias térmicas. Os moderadores, naturalmente, devem ser materiais de baixo número de massa e baixa seção de choque para absorção de nêutrons. Os moderadores mais comuns são o grafite, água pesada e a água natural (leve).

III-2.1.1 Espectro de Fissão

A distribuição dos nêutrons produzidos no processo de fissão é conhecido como espectro de fissão e, pode ser representado por diversas relações empíricas, entre as quais a mais frequentemente usada é a de Maxwell ⁽³²⁾ que tem a seguinte forma:

$$S(E) = a \sqrt{E} e^{-\left(\frac{E}{\epsilon}\right)} \quad (\text{III.2.1-1})$$

onde $S(E)$ = número de nêutrons por unidade de energia;

E = energia dos nêutrons em MeV;

ϵ = energia característica do processo;

$$a = \frac{2}{\sqrt{\pi \epsilon^3}}$$

A Figura (III.1) representa a distribuição de Maxwell e pode-se observar que a energia mais provável dos nêu

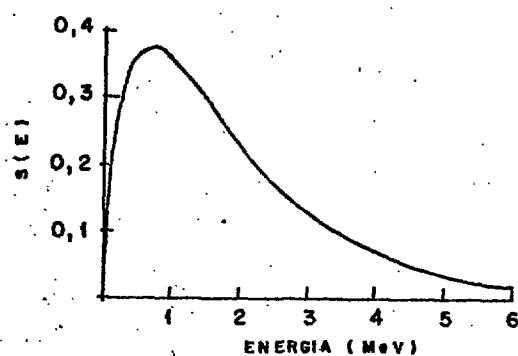


FIG. III. 1. ESPECTRO DE FISSÃO DO ^{235}U

(32)

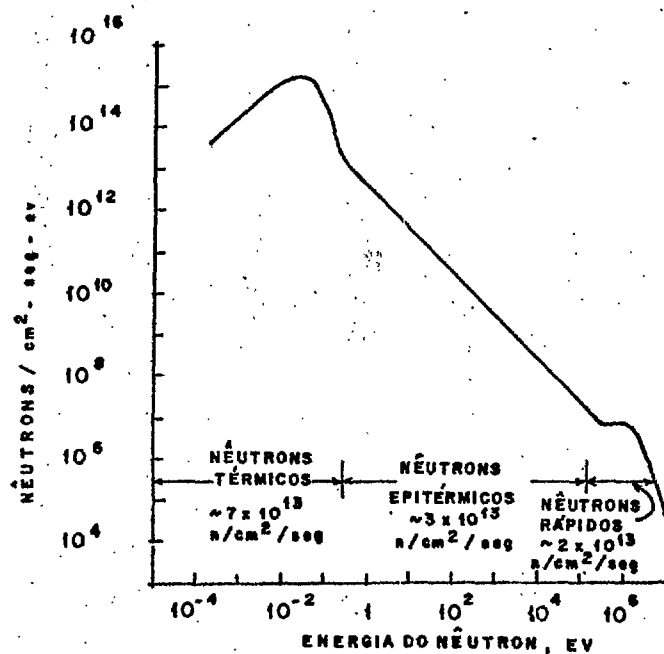


FIG. III. 2. ESPECTRO DE NÊUTRONS TÍPICO DE UM REATOR. (33)

trons é 1 MeV sendo a energia média ao redor de 2 MeV.

III-2.1.2 Espectro de Nêutrons num Reator

O espectro de nêutrons descrito anteriormente, não é realmente o espectro de nêutrons num reator, pois os nêutrons prontos são moderados e há também a fuga de nêutrons.

Um espectro típico, da maioria dos reatores bem moderados, pode ser visto na Figura (III.2). De acordo com a energia cinética dos nêutrons distinguem-se, por conveniência, três regiões distintas:

- i. região térmica, os nêutrons estão em equilíbrio térmico com os átomos do moderador e possuem energia média de 0,025 eV (que corresponde à energia de agitação térmica das moléculas);
- ii. região epitérmica, os nêutrons estão em processo de moderação e tem energias entre 0,1 e 10^5 eV. Estes nêutrons são também denominados epitérmicos, nêutrons de ressonância ou ainda nêutrons intermediários. Nesta região, o fluxo é inversamente proporcional à energia do nêutron, razão pela qual costuma-se chamar de fluxo $1/E$;
- iii. região rápida, os nêutrons possuem energias superiores a 10^5 eV.

III-3 REAÇÕES NUCLEARES COM NÊUTRONS EPITÉRMICOS

III-3.1 Espectro de Nêutrons Epitérmicos (15,19 e 32)

Os nêutrons epitérmicos num reator nuclear, se encontram em processo de moderação. Considerando apenas o caso em que a absorção dos nêutrons pelo moderador é desprezível, temos que a densidade do fluxo de nêutrons por unidade de intervalo de energia é:

$$\phi(E)dE = \frac{q_0}{N \sigma_e \xi} \cdot \frac{dE}{E} \quad (\text{III.3-1})$$

$\phi(E)$ = densidade de fluxo epitérmico;

q_0 = densidade da fonte;

ξ = média logarítmica do decréscimo de energia por colisão;

N = número de átomos do moderador por unidade de volume;

σ_e = seção de choque de espalhamento.

Considerando-se que a densidade de fluxo dos nêutrons intermediários pode aproximar-se a distribuição $1/E$, a equação anterior pode ser escrita da seguinte forma:

$$\phi(E)dE = \phi_{\text{epi}} \frac{dE}{E} \quad (\text{III.3-2})$$

ϕ_{epi} , pode ser interpretado como a densidade do fluxo epitérmico por unidade de letargia, $(\ln E_0/E)$.

III-3.2 Seção de Choque de Ressonância

Na ativação com nêutrons, o número de interações por segundo, com os núcleos alvo (N), é dado por:

$$P = N \int_{E_1}^{E_2} \sigma(E) \phi(E) dE \quad (\text{III.3.3-1})$$

Se a distribuição dos nêutrons segue a distribuição $1/E$, podemos substituir na equação anterior, o valor de $\phi(E)dE$, então:

$$P = N \phi_{\text{epi}} \int_{E_1}^{E_2} \sigma(E) \frac{dE}{E} \quad (\text{III.3.2-2})$$

Como a distribuição acima, corresponde aos nêutrons epitérmicos, e geralmente na ativação as amostras são en-

capsuladas em revestimento de cádmio, para retirar a contribuição dos nêutrons térmicos, o limite inferior da integral será aproximadamente igual a 0,55 eV, que corresponde ao corte de cádmio e o limite superior será igual a 2 MeV. A equação anterior po de ser escrita:

$$P = N \phi_{\text{epi}} \int_{0,55 \text{ eV}}^{2 \times 10^6 \text{ eV}} \sigma(E) \frac{dE}{E} \quad \text{ou}$$

$$P = N \phi_{\text{epi}} \int_{E_{\text{Cd}}}^{E_{\text{max}}} \sigma(E) \frac{dE}{E} \quad (\text{III.3.2-3})$$

$$\text{o termo } \int_{E_{\text{Cd}}}^{\infty} \sigma(E) \frac{dE}{E} = I_0 \quad (\text{III.3.2-4})$$

I_0 , é conhecido como seção de choque de ressonância ou integral de ressonância.

Considerando o caso de um único pico de ressonância, a seção de choque $\sigma(E)$, na região de ressonância, pode ser dividida em duas partes:

- i. a contribuição da própria seção de choque de ressonância $\sigma_r(E)$;
- ii. a contribuição $\sigma_{1/V}(E)$, devido ao fato de que quando não há ressonâncias presentes, a seção de choque varia com $1/V$.

Assim, a integral de ressonância pode ser expressa como:

$$\int_{E_{\text{Cd}}}^{\infty} \sigma(E) \frac{dE}{E} = \int_{E_{\text{Cd}}}^{\infty} \sigma_{1/V}(E) \frac{dE}{E} + \int_{E_{\text{Cd}}}^{\infty} \sigma_r(E) \frac{dE}{E} \quad (\text{III.3.2-5})$$

$$\text{sendo } I_0 = I_{1/V} + I'_0 \quad (\text{III.3.2-6})$$

a equação anterior fica:

$$I_o = 2 g \sigma_t \sqrt{\frac{E_o}{E}} + I'_o \quad (\text{III.3.2-7})$$

g = fator de "departure" da seção de choque da lei $1/V$, na região térmica;

σ_t = seção de choque térmica (para neutrons de $2200 \text{ m. seg.}^{-1}$);

$E_o = 0,025 \text{ eV}$;

E = limite inferior da energia dos nêutrons.

Nas irradiações das amostras envolvidas em cádmio, o valor de $E = 0,55 \text{ eV}$; substituindo esse valor na equação (III.3.2.-7), temos:

$$I_o = 0,43 \sigma_t + I'_o \quad (\text{III.3.2-8})$$

III-3.3 Razão de Cádmio (R_{Cd})

É definida pela relação:

$$R_{Cd} = \frac{A_n}{A_{Cd}} \quad (\text{III.3.3-1})$$

A_{Cd} = atividade da amostra envolvida em cádmio;

A_n = atividade da amostra sem cádmio;

Se chamarmos a taxa de reação com nêutrons térmica de $\phi_t \cdot \sigma_t$ e a taxa de reação com nêutrons epitérmicos de $\phi_{epi} \cdot I_o$, a razão de Cd pode ser escrita:

$$R_{Cd} = \frac{\phi_t \sigma_t + \phi_{epi} I_o}{\phi_{epi} \cdot I_o} \quad (\text{III.3.3-2})$$

Substituindo o valor I_o , dado pela equação (III.3.2-8) temos:

$$R_{Cd} = \frac{\phi_t \sigma_t + \phi_{epi} (I'_o + 0,43 \sigma_t)}{\phi_{epi} (I'_o + 0,43 \sigma_t)} \quad (III.3.3-3)$$

Através desta última equação, podemos determinar a ordem de grandeza do fluxo de nêutrons epitérmicos, se conhecermos outros parâmetros.

Segundo Steinnes⁽¹⁵⁾, a razão de Cd pode ser dada também pela relação :

$$R_{Cd} = 1 + \frac{\sigma_t (0,44 \sigma_t^{Au} + I'_o^{Au})}{\sigma_t (0,44 \sigma_t + I'_o)} (R_{Cd}^{Au} - 1) \quad (III.3.3-4)$$

Na literatura, encontramos para a seção de choque continua o valor de 0,43, entretanto Steinnes usa o valor de 0,44.

A equação de Steinnes permite calcular a razão de Cd, para qualquer nuclídeo, se conhecermos a R_{Cd} para o ouro e as respectivas seções de choque térmica e de ressonância. As seções de choque podem ser encontradas na literatura e a razão de Cd para o ouro, pode ser calculada experimentalmente, conservando a mesma posição no reator onde as amostras são irradiadas. Geralmente todas as posições de irradiação no reator estão relacionadas com a razão de Cd para o Au, (R_{Cd}^{Au}).

Para nuclídeos que possuam picos de ressonância muito próximos da energia 0,5 eV (que corresponde em geral ao valor do "corte de Cd"), o valor encontrado experimentalmente para a razão de Cd, pode diferir do valor calculado pela expressão (III.3.3-4), porque o "corte de Cd", depende da espessura e da forma do revestimento de cádmio. Espessuras de cádmio maiores do que 0,76mm e preferencialmente 1mm⁽³²⁾, dão uma adequada atenuação para os nêutrons térmicos.

III-3.4 Fator de Vantagem (Fa)

A ativação de matrizes complexas com o espectro de nêutrons de um reator, pode dificultar a medida da atividade dos radionuclídeos de interesse, que se encontram em pequenas concentrações, devido à atividade da matriz ou então de alguns elementos predominantes. Para determinados nuclídeos de interesse, que tenham razões I_0/σ (seção de choque de ressonância/seção de choque para nêutrons térmicos) maiores que 1, podemos favorecer a análise desses nuclídeos, se irradiarmos com nêutrons epitérmicos, porque dessa forma há uma redução substancial da atividade da matriz ou de alguns nuclídeos integrantes, que possuam a razão I_0/σ menores do que 1. Este fato é expresso pelo fator de vantagem:

$$Fa = \frac{(R_{Cd})_d}{(R_{Cd})_D} \quad (III.3.4-1)$$

onde os índices d e D representam respectivamente o nuclídeo interferente e o de interesse.

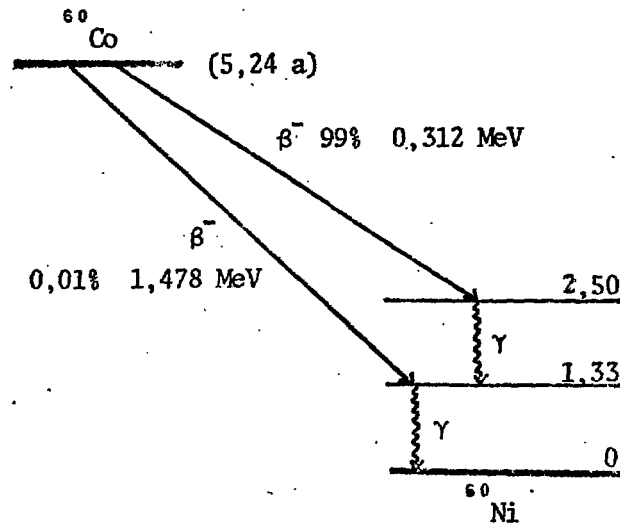
Segundo Steinnes (16), os nuclídeos que mais interferem na análise instrumental por ativação com nêutrons (INAA) devido a atividade induzida são: ^{22}Na , ^{41}K , ^{45}Sc e ^{54}Fe .

III-4 ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS EPITÉRMICOS

III-4.1 Determinação Qualitativa

Em geral, os radionuclídeos produzidos na ativação, decairão preferencialmente por emissão de partículas β . Estas partículas apresentam energias máximas que são características do radionuclídeo emissor.

A maioria dos radionuclídeos que decaem por β , se encontram ainda no estado excitado; para atingir o estado fundamental ou níveis de menor energia, ocorrem emissões de raios gama, como podemos observar pelo esquema de decaimento do ^{60}Co :



A espectrometria gama, está baseada na determinação das energias dos raios gama e o desenvolvimento dos detectores semicondutores de alta resolução trouxe grandes vantagens para a análise por ativação.

A análise qualitativa consiste em caracterizar e medir o tipo de radiação emitida pela amostra ativada. Usando de detectores apropriados, são caracterizadas as energias dos raios γ ou das partículas β e, através da reação ocorrida (geralmente $[n, \gamma]$) é determinado o isótopo do elemento responsável pela formação do radioisótopo.

Neste trabalho, foi empregada a espectrometria gama, para determinar o urânio e o tório, respectivamente através das energias gama do ^{239}Np (106,228,279 KeV) e do ^{233}Pa (300,312,415 KeV). Para confirmar se a energia do raio gama detectado era proveniente do radionuclídeo analisado, foram efetuadas, pelo menos duas medidas em intervalo de tempo adequado, para determinar a meia vida do radionuclídeo emissor. Verificou-se que apenas os raios gama de 106 KeV do ^{239}Np e o de 312 KeV do ^{233}Pa estavam livres de interferentes. Foi também usada a calibração FMM versus canal para verificar se o fotopico analisado apresentava

interferentes.

III-4.2 Determinação Quantitativa

A análise qualitativa da amostra irradiada, nos indica quais são os radionuclídeos presentes e destes escolhemos aqueles que podem ser utilizados para uma determinação quantitativa.

A atividade induzida, na irradiação com nêutrons epitérmicos, para um determinado nuclídeo, será dada pela equação (III.1-1) onde se substitui o fluxo de nêutrons térmicos e a seção de choque para nêutrons térmicos, pelo respectivo fluxo de nêutrons epitérmicos e a seção de choque de ressonância. Obtém-se então a equação:

$$A_e = \frac{m N_a}{M_A} f_i \cdot \phi_e \cdot I_0 (1 - e^{-\lambda t}) \quad (\text{III.4.2-1})$$

substituindo nesta equação o fator de eficiência do detetor

$$\epsilon = \frac{A'}{A} \quad (\text{III.4.2-2})$$

e no caso particular dos detetores semicondutores

$$\epsilon = \frac{A'}{A} \times \frac{100}{a_\gamma (\%)} \quad (\text{III.4.2-3})$$

$$\epsilon = \frac{A'}{A} \times \frac{1}{a_\gamma} \quad (\text{III.4.2-4})$$

A' = atividade medida do radionuclídeo analisado, em cps;

A = atividade absoluta do radionuclídeo analisado, em dps;

a_γ = abundância do raio γ .

Temos

$$A'_e = \frac{m N_a}{M_A} f_i \epsilon a_\gamma \phi_e I_0 (1 - e^{-\lambda t}) \quad (\text{III.4.2-5})$$

O método absoluto para determinação quantitativa, consiste em medir a atividade do radionuclídeo analisado e conhecendo os demais parâmetros da equação podemos calcular a massa do elemento:

$$m = \frac{A'_e \cdot M_A}{N_a f_i \epsilon a_\gamma \phi_e I_0 (1 - e^{-\lambda t})} \quad (\text{III.4.2-6})$$

A análise quantitativa, através desse método, pode conduzir a resultados não exatos, porque para a maioria dos nuclídeos, as seções de choque de ressonância não são conhecidas com grande precisão; além disso, o fluxo de nêutrons pode variar durante a irradiação e particularmente no caso da ativação com nêutrons epitérmicos, o fluxo de nêutrons pode desviar-se da lei $1/E$, produzindo efeitos consideráveis nas seções de choque de ressonância ⁽¹⁹⁾.

O método relativo ou por comparação, é o método adotado, sempre que possível, pois oferece uma série de vantagens. Neste caso, se faz irradiação simultânea da amostra com uma amostra padrão, que contém uma determinada concentração do elemento a ser analisado.

Empregando a equação (III.4.2-5), temos que as atividades induzidas, no fim da irradiação, do radionuclídeo em análise na amostra desconhecida e no padrão são respectivamente:

$$A'_x = \frac{m_x \cdot N_a}{M_A} f_i \epsilon a_\gamma \phi_e I_0 (1 - e^{-\lambda t}) \quad (\text{III.4.2-7})$$

$$A'_p = \frac{m_p \cdot N_a}{M_A} f_i \epsilon a_\gamma \phi_e I_0 (1 - e^{-\lambda t}) \quad (\text{III.4.2-8})$$

A'_x = atividade do radionuclídeo a ser analisado na amostra desconhecida;

A'_p = atividade do radionuclídeo a ser analisado na amostra padrão.

Como a amostra desconhecida e a amostra padrão foram irradiadas sob as mesmas condições, temos que o fluxo de nêutrons e o fator de saturação são os mesmos para ambas amostras; a seção de choque de ressonância, o número de massa, a fração isotópica e abundância gama também são as mesmas; se as amostras tem a mesma geometria e são medidas na mesma posição em relação ao detetor, temos que o fator de eficiência também será o mesmo. Se dividirmos as duas equações expressas acima, obtemos:

$$\frac{A'_x}{A'_p} = \frac{m_x}{m_p} \therefore m_x = m_p \frac{A'_x}{A'_p} \quad (\text{III.4.2-9})$$

m_x = concentração do elemento analisado na amostra desconhecida;

m_p = concentração do elemento analisado na amostra padrão;

A'_x = contagem do radionuclídeo analisado na amostra desconhecida;

A'_p = contagem do radionuclídeo analisado na amostra padrão.

Podemos observar que os únicos erros associados, estão nas incertezas das contagens e na incerteza da concentração do nuclídeo na amostra padrão.

III-4.2.1 Fatores que Podem Afetar a Validez dos Resultados

Outros fatores, que serão discutidos a seguir, podem também afetar a exatidão e a precisão dos resultados, obtidos por esta técnica:

- i. Fluxo: quando o fluxo de nêutrons não é constante, a amostra desconhecida e o padrão podem

ser ativados diferentemente. Neste caso a equação (III.4.2-9), não é válida. Para contornar esta situação, costuma-se irradiar junto com as amostras, monitores de fluxo, que são elementos previamente escolhidos com apropriadas seções de choque de ressonância. Conhecendo o peso dos monitores e medindo-se as atividades, calculamos as atividades específicas dos mesmos. Se a atividade específica do monitor no padrão for igual a atividade específica do monitor na amostra, isto significa que o fluxo de nêutrons foi constante. Caso contrário, podemos efetuar a correção devido ao efeito do fluxo e a equação final, com esta correção fica:

$$m_x = m_p \frac{A'_x M_p}{A'_p M_x} \quad (\text{III.4.2-10})$$

M'_p = atividade específica do monitor no padrão;

M'_x = atividade específica do monitor na amostra desconhecida.

- ii. Autoabsorção: problema de autoabsorção, está relacionado com a natureza da amostra, porque a presença de determinados núclídeos que possuem seção de choque elevada, causam uma atenuação do fluxo de nêutrons, e se isto ocorrer, o fluxo de nêutrons que ativa a amostra será menor que o fluxo que ativa o padrão, ou vice-versa. Podemos minimizar este efeito, irradiando quantidades pequenas de amostra, de 50-200 mg (que segundo a literatura são quantidades ideais) porque quanto maior a quantidade da amostra irradiada maior será a concentração do núclídeo atuante. Além disso, é importante que o padrão seja da mesma natureza da amostra irradiada. No caso particular do carvão, como a maior parte é constituída de ^{12}C cuja seção de choque de

absorção é extremamente baixa, poderíamos irradiar quantidades grandes de amostra. Devido a esta propriedade o carbono é utilizado em alguns reatores como moderador e refletor de nêutrons. Mas, no caso da irradiação com neutrons epitérmicos, pode ocorrer uma termalização do fluxo de neutrons. Trabalhos publicados, mostram entretanto que este efeito só se verifica com quantidades grandes de amostra.

iii. Homogeneidade: é necessário que a amostra seja bem preparada para garantir a homogeneidade do elemento a ser analisado. Para ilustrar este e feito citamos o caso do Sb no primeiro padrão preparado pelo NBS para o carvão ⁽⁹⁾.

iv. Reprodutibilidade: a reprodutibilidade da geometria detector-fonte, é um ponto muito importante, porque todo o método está baseado na com paração da atividade da amostra e do padrão, por tanto é necessário que a geometria e posição de contagem sejam exatamente iguais:

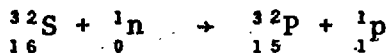
v. Variação Estatística da Contagem, que será vis to na Seção III-4.2.3.

III-4.2.2 Problema das Interferências Induzidas

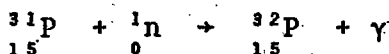
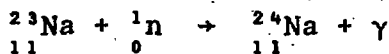
Na análise de matrizes complexas, todos os métodos analíticos tem suas limitações, devido a problemas causados pela presença de determinados elementos.

Na ativação com neutrons epitérmicos, a reação que tem lugar é a reação (n, γ) e na ativação com neutrons rápidos o correm as reações do tipo (n, p) , (n, α) , $(n, 2n)$ e (n, f) . São estas reações que causam problemas de interferências, principalmente quando se ativa com neutrons epitérmicos, porque as amostras serão ativadas com neutrons de energia superior a 0,5 eV. Citamos por exemplo o Al e o S que interferem respectivamente na análise

do Na e do P, através das reações:



O Na e P são analisados através das reações (n, γ) abaixo:



Este tipo de interferência é possível ser evitado, calculando-se as probabilidades de ocorrência da reação e escolhendo convenientemente a região de irradiação. No caso das interferências mencionadas acima, vejamos qual será o limiar das reações:

Para a reação ${}_{16}^{32}\text{S}(\text{n},\text{p}){}_{15}^{32}\text{P}$ o $Q = -0,93$ MeV (reação endoenergética), a energia limiar para esta reação será:

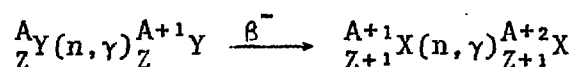
$$E_L = 0,93 \left(\frac{33}{32} \right) = 0,95 \text{ MeV}$$

Isto significa que para ocorrer esta reação é necessário que o nêutron tenha uma energia maior ou igual a 0,95 MeV. Portanto, se irradiarmos a amostra na coluna térmica do reator (onde todos os nêutrons estão termalizados, e tem energia de 0,025 eV), evitamos que tenha lugar a reação indesejável. O mesmo se aplica para o caso da reação ${}_{13}^{27}\text{Al}(\text{n},\alpha){}_{11}^{24}\text{Na}$, pois o Q da reação é igual a - 3,1 MeV.

Uma outra técnica de se evitar estas interferências, seria a de irradiar duas amostras do mesmo material, uma envolvida em cádmio, para retirar a contribuição dos nêutrons térmicos e a outra amostra sem o envoltório de cádmio; a diferença entre as duas atividades corresponderá a atividade devido a rea-

ção desejada.

Outro problema que surge na matriz irradiada é a produção do radionuclídeo a ser analisado, através de reações secundárias. Representando genericamente o radionuclídeo a ser analisado pela fórmula ${}_{Z+1}^{A+2}X$ a reação secundária será:



É evidente que a atividade induzida, através dessa reação secundária, vai depender principalmente da concentração de ${}_{Z}^{A}Y$, das seções de choque e da meia vida do radionuclídeo ${}_{Z}^{A+1}Y$.

Por último, temos o problema da interferência por ativação de radionuclídeos que possuam raios gama com as mesmas energias ou energias próximas do fotopico a ser determinado.

Analisando as possíveis interferências, para o caso particular da ativação do urânio e do tório, nas amostras de carvão, podemos dizer o seguinte: quanto as reações de nêutrons rápidos com nuclídeos pesados, as reações possíveis seriam $(n,2n)$ e (n,f) , entretanto estas reações não interferem porque não se formam os nuclídeos a serem analisados, no caso da interferência de reações secundárias, estas também não ocorrem porque não são possíveis. Finalmente, a interferência devido a fotopicos de mesma energia ou energias próximas foi observada tanto para o ${}^{239}\text{Np}$ como para o ${}^{233}\text{Pa}$. Estas interferências, serão analisadas, com mais detalhes na seção de discussão.

III-4.2.3 Limite de Sensibilidade

A precisão dos resultados obtidos na análise por ativação, depende da medida da atividade induzida, isto é, do número de desintegrações detectadas por intervalo de tempo. Como as desintegrações seguem uma distribuição estatística, o desvio padrão ⁽³³⁾ dessas contagens é expresso por:

$$\sigma = \sqrt{N}$$

(III.6-1)

onde N é o número de contagens do radionuclídeo em análise.

O desvio padrão para uma medida de 100 cpm é:

$$\sigma = \sqrt{100} = 10 \quad (\text{III.6-2})$$

que corresponde a um erro percentual de 10%; da mesma forma para uma contagem de 10.000 cpm, o erro será de 1%.

Como a incerteza das contagens estatísticas, depende da atividade e esta, da concentração do radionuclídeo a ser analisado, o limite de sensibilidade será a quantidade mínima de massa que produza uma atividade tal que o erro limite seja de 10%. O limite de detecção pode ser aumentado se aumentarmos a atividade do radionuclídeo, isto é conseguido se irradiamos com o maior fluxo de neutrons possível, ou então aumentando o tempo de irradiação. Esta última solução não se aplica para o caso de radionuclídeos de meia vida curta, pois atinge a atividade de saturação do radionuclídeo quando o tempo de irradiação é aproximadamente sete vezes a meia vida. Esta atividade de saturação é a atividade máxima.

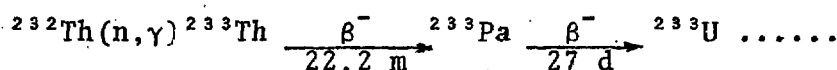
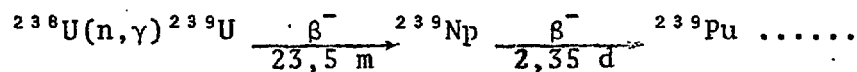
O limite de detecção vai depender também da eficiência do detector e da abundância do raio gama analisado.

CAPÍTULO IV

MATERIAIS E MÉTODOS

IV-1 ESCOLHA DO MÉTODO

No presente trabalho de pesquisa de tese o método escolhido, para a determinação de U e Th em carvões brasileiros, foi o de análise por ativação com nêutrons epitérmicos, determinando-se a concentração dos mesmos por medição das atividades induzidas, ^{239}Np e ^{233}Pa , em reações (n,γ) e subsequente decaimento radiativo β^- . A representação das reações nucleares envolvidas é a seguinte:



As razões que levaram à escolha do método, foram as vantagens que ele apresenta sobre os outros métodos de análise e que, fundamentalmente, se traduzem num aumento no limite de sensibilidade, na precisão e rapidez na determinação de quantidades da ordem de grandeza das encontradas no carvão, isto é em níveis de ppm.

As vantagens da ativação com nêutrons epitérmicos (ENAA) sobre a ativação com nêutrons térmicos (INAA) são:

- i. os valores das seções de choque de ressonância dos nuclídeos ^{238}U e ^{232}Th são maiores que as respectivas seções de choque térmicas, devido ao fato de apresentar, ambos nuclídeos, amplas

regiões de ressonância. Isto pode-se observar na Tabela (IV.1) e na Figura (IV.1);

TABELA (IV.1) - DADOS NUCLEARES DE INTERESSE NA ATIVAÇÃO DE U E Th

ISÓTOPO	ENERGIAS PRINCIPAIS DE RESSONÂNCIA (eV)				$I_o(b)$	$\sigma(b)$	I_o/σ
^{238}U	6,7	21,0	36,7	66,2	280	2,72	103
^{232}Th	21,8	23,4	59,5	69,1	82	7,4	11

ii. a redução de atividades induzidas em outros elementos da matriz complexa do carvão e, em particular, de alguns nuclídeos que tem raios γ de energia próxima à dos fotopicos mais apropriados para a medição do ^{239}Np e ^{233}Pa . Esta redução é devida a que os elementos leves não tem regiões de ressonância.

Além destas vantagens, devem-se mencionar também outras, com relação aos demais métodos de análise instrumental:

iii. o método de análise é multielementar, isto é, permite determinar, ao mesmo tempo, toda uma série de elementos susceptíveis de serem ativados;

iv. é um método não destrutivo; não há necessidade de nenhuma operação química de tratamento ou separação;

v. a determinação dos elementos é independente da forma física e química em que eles se encontram;

vi. o método é de execução rápida, por não precisar de operações químicas, que geralmente são demoradas e tediosas;

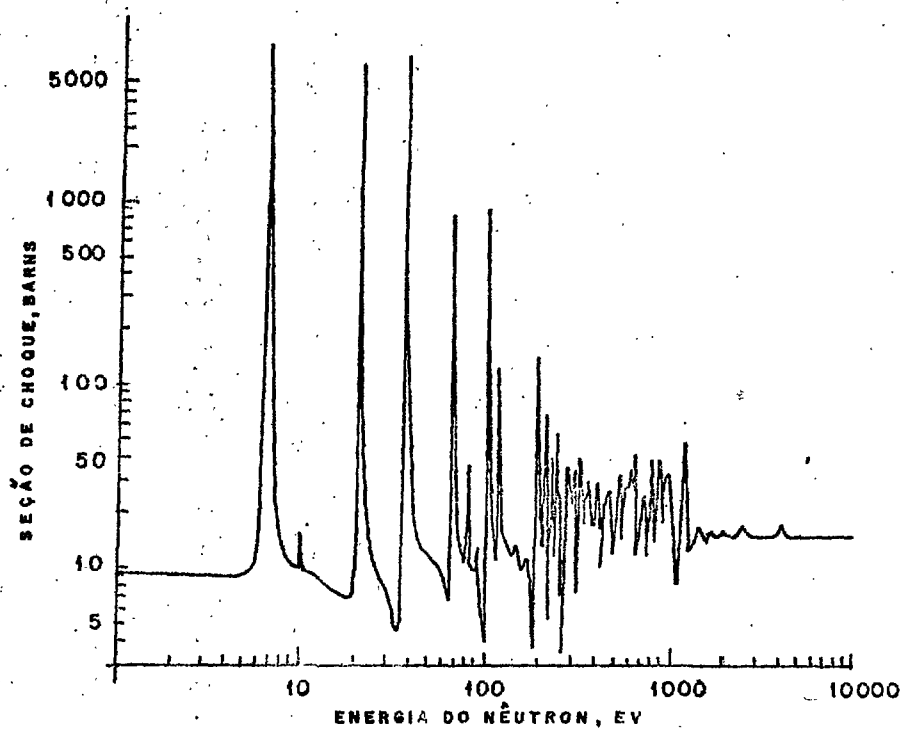


FIG. IV. 1. FUNÇÃO DE EXITAÇÃO DO ^{238}U NA REGIÃO DE RESSONÂNCIA. (34)

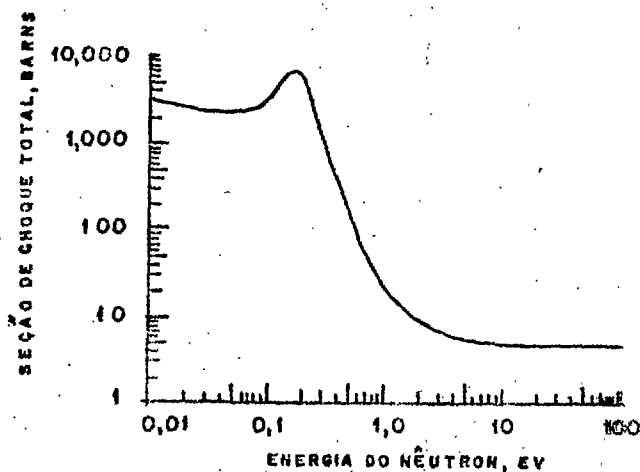


FIG. IV. 2. SEÇÃO DE CHOQUE DO CÁDMIO. (35)

- vii. a precisão, exatidão e sensibilidade são maiores que a maioria dos outros métodos, por realizar-se a determinação a partir de contagem da desintegração individual de átomos e os erros na medida são, praticamente, só erros de natureza estatística.

IV-2 DESCRIÇÃO DO MÉTODO

O método consistiu em irradiar, no reator do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, de São Paulo, amostras de carvão mineral, colocadas dentro de um cilindro de Cd, e intercaladas com monitores de cobre, para medir as variações do fluxo de neutrons epitérmicos, e com amostras de padrões NBS de teores de U e Th certificados.

Após irradiação, as amostras deixaram-se esfriar por um tempo apropriado e logo após foram pesadas e, convenientemente, acondicionadas em pequenos envelopes de plástico-papel, especialmente confeccionados, para a contagem direta nos detectores de radiação gama e de raios-X.

A medida das atividades induzidas do ^{239}Np e do ^{233}Pa foi realizada após identificação de fotopicos e resolução dos espectros γ num sistema de detecção e contagem, basicamente constituído de detetores Ge(Li) e LEPS, multicanal de 4.096 canais e computador PDP-11.

Finalmente, o processamento de dados para o cálculo das concentrações de U e Th e erros associados, foi realizado no computador PDP-11 mediante programas escritos para esta finalidade.

IV-2.1 Amostras Analisadas

Neste trabalho, foram analisadas amostras fornecidas pelo Departamento de Recursos Minerais da Comissão Nacional de Energia Nuclear. Foram um total de dezessete amostras, das quais, seis procedentes da Mina de Charqueadas e as restantes da

Mina de Morungava, localizadas no Rio Grande do Sul. Em ambos os casos, as amostras correspondiam a diferentes camadas das minas e para cada camada, se analisaram amostras de diferentes alturas denominadas: topo, meio, base, capa e lapa. (Apêndice I)

IV-2.2 Preparação das Amostras para Irradiação

As amostras de carvão já pulverizadas foram passadas através de uma peneira de 100 mesh.

Para se obter cada amostra para irradiação, pesou-se aproximadamente uma quantidade de 110 mg, sobre uma folha de alumínio de 38 x 38 mm, que logo foi dobrada para se ter um envelope de 12 x 12 mm.

Estes envelopes foram colocados, intercalando-se com outros contendo monitores de cobre, dentro de um cilindro de cádmio construído especialmente nas dimensões de 45 mm de altura, 20 mm de diâmetro externo e 1 mm de espessura em suas paredes. A capacidade deste cilindro assim construído foi de um pouco mais de 20 amostras. É importante lembrar que um recipiente de cádmio com paredes de 1 mm, absorve completamente os nêutrons com energias inferiores a 0,5 eV, isto é todos os neutrons térmicos. Ver Figura (IV.2).

Os monitores de cobre, usados para registrar as variações de fluxo ao longo da altura do cilindro de cádmio, eram fios de cobre puro com um peso ao redor de 8 mg. O cobre foi escolhido como monitor de fluxo, em lugar dos monitores tradicionais Au, Dy, In, por duas razões: a) a seção de choque de ressonância do ^{63}Cu (69,09% de abundância) é de 4,1 b, e nas condições de irradiação produzirá uma atividade adequada; b) a meia-vida do ^{64}Cu (gerado na reação n, γ) é de 12,8 h, e é também conveniente para medir radionuclídeos de meias-vidas como as do ^{239}Np e ^{233}Pa .

Além dos monitores de cobre, intercalaram-se também envelopes contendo amostras dos padrões de referência, SRM-1632a, do "National Bureau of Standards" (Ver Apêndice II), pre

paradas da mesma forma que as amostras de carvão, mas com um peso de alrededor de 130 mg, para se obter melhores contagens.

Uma vez acondicionadas todas as amostras, dentro do cilindro de cádmio, tinha-se a seguinte distribuição: 17 amostras de carvão, 6 monitores de cobre e 3 monitores de referência, regularmente distribuídos em toda a altura do cilindro e registrando-se, para as correções do caso, a altura em mm do posicionamento vertical. (Ver Apêndice III)

As correções para variações de fluxo, faziam-se a pós cada irradiação, levantando uma curva de atividade específica de cada monitor vs. a altura do monitor no cilindro de cádmio.

Finalmente, uma vez colocadas todas as amostras no cilindro de cádmio, enchia-se os espaços vazios com algodão, para evitar deslocamentos na altura original, e colocava-se este cilindro dentro de outro de alumínio. O conjunto era remetido a São Paulo para irradiação.

IV-2.3 Condições de Irradiação

As irradiações foram efetuadas no reator IEAR-1 do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares de São Paulo. Este é um reator tipo piscina e foi escolhido para as irradiações devido ao alto fluxo de nêutrons e a possibilidade de irradiar por tempos longos.

As condições de irradiação foram as seguintes:

- Posição de irradiação: 35 a, "shelf" 2;
- Fluxo de nêutrons térmicos: $1,46 \times 10^{13} \text{ n-cm}^{-2} \cdot \text{seg}^{-1}$;
- Fluxo de nêutrons epitérmicos: $7,6 \times 10^{11} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{seg}^{-1}$;
- Razão de cádmio: 2,24;
- Tempo de irradiação: 8 h.

O fluxo de nêutrons epitérmicos foi calculado neste trabalho mediante equações vistas anteriormente na Seção III-3.3.

IV-2.4 Esfriamento e Acondicionamento das Amostras para Contagem

Após irradiação, as amostras deixaram-se esfriar por determinados períodos de tempo com a finalidade de reduzir a atividade dos nuclídeos, a serem medidos, a níveis apropriados para a contagem. Nas quatro primeiras experiências o tempo de esfriamento foi de 6 dias após o final das irradiações, e nas duas últimas irradiações este tempo foi de 3-4 dias para se medir ^{76}As , ^{82}Br e ^{140}La . Os resultados correspondentes às concentrações de outros elementos presentes no carvão, que não o U e o Th, serão apresentados em outros trabalhos, após conclusão da análise dos espectros gama.

O acondicionamento das amostras para contagem, consistiu em transferir o carvão irradiado dos envelopes de folha de alumínio para envelopes de plástico-papel, especialmente confeccionados, previamente pesados e nas dimensões 14 x 14 mm. Uma nova pesagem do envelope contendo já o carvão irradiado, correspondia ao peso real da amostra pronta para a contagem.

A transferência das amostras irradiadas dos envelopes de alumínio para os de plástico-papel foi necessária porque nas experiências exploratórias verificou-se que a folha de alumínio permanecia ainda ativa após 6 dias de esfriamento. Este fato, não esperado, demonstrou a presença de impurezas no alumínio, já que o ^{23}Al (estável) se ativaria, pelos neutrons rápidos, em reação (n, α) formando ^{24}Na ($t_{1/2} = 15$ h) e este nuclídeo decairia quase que completamente em 6 dias de esfriamento. Analisando-se os espectros gama de folhas de alumínio irradiadas, observou-se uma série de impurezas e inclusive urânio pois apareceram raios gama do ^{239}Np .

A idéia de se confeccionar envelopes com uma face de plástico e a outra de papel, foi concebida pela necessidade de se contar, as mesmas amostras, tanto no detector LEPS (face

plástica) quanto no detector Ge(Li) e obter-se também a rigidez necessária do envoltório (uso de papel).

Os monitores de cobre, foram também transferidos para novos envelopes de alumínio, não se precisando de nova pesagem.

IV-2.5 Contagem das Amostras

A contagem das amostras realizou-se colocando-as já acondicionadas em suportes de lucite que foram também especialmente construídos para se adaptar nos dois detetores, e providos de uma escavação quadrangular para alojar exatamente os envelopes e garantir assim a mesma geometria de contagem. Figura (IV.3).

A medida da atividade dos monitores de cobre, foi realizada após 6 dias do final da irradiação, contando-se no detector Ge(Li) o fotopico de 511 KeV do ^{64}Cu .

Para a determinação de urânio, as amostras foram contadas também após 6 dias de esfriamento, medindo-se no detector LEPS a atividade do ^{239}Np , através dos fotopicos de 17,3 KeV (raio-X) e 106 KeV (raio γ). Preferiu-se o uso do detector LEPS ("low energy photon spectrometer") porque, se bem que os picos gama de 228 e 278 KeV do ^{239}Np tem boa abundância, estes aparecem como interferentes nos espectros do carvão.

Para o tório, a contagem de amostras foi feita após 3 a 4 semanas, do final da irradiação, e a atividade do ^{233}Pa foi medida no seu raio gama de 312 KeV, usando-se o detector Ge(Li).

Em todos os casos, foram efetuadas pelo menos duas medidas de cada nuclídeo para verificação das meias-vidas.

A calibração do sistema de detecção e contagem foi realizada semanalmente, usando-se uma fonte de Eu para o Ge(Li) e uma fonte de Co para o LEPS. Em geral, o sistema manteve-se constante.

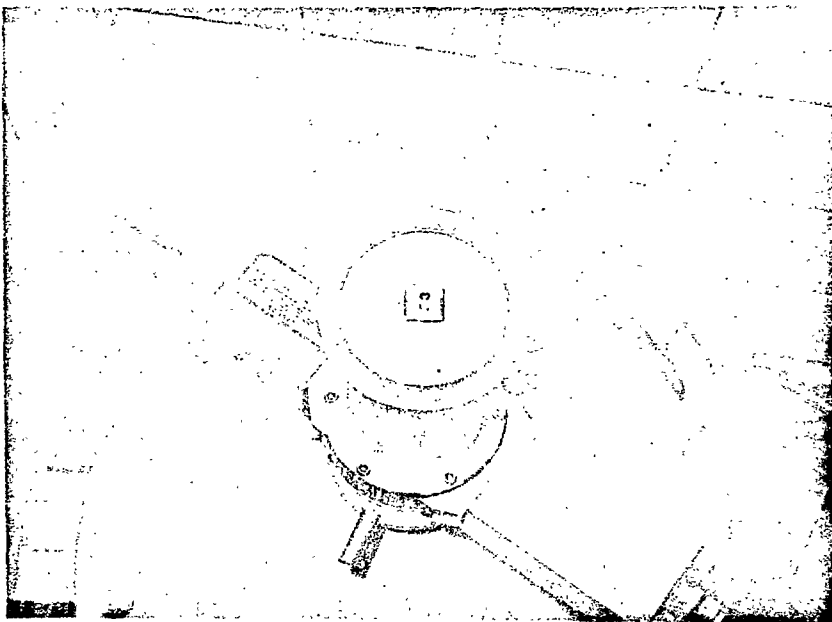


Fig. IV.3 DETECTOR Ge(Li), SUPORTE DE LUCITE E AMOSTRA

IV-2.5.1 Sistema de Detecção e Medida

Segundo se ilustra no diagrama de bloco da Figura (IV.4) e na fotografia da Figura (IV.5), o sistema eletrônico usado constou das seguintes partes e unidades:

- i. detetores gamma. Foram usados dois: um Ge(Li) coaxial da série WIN¹, ORTEC Mod. 8001-1521W, com uma resolução (FWHM) de 2,3 KeV para fótons de 1332 KeV do ⁶⁰Co e; outro de germânio hiperpuro, LEPS, série 1000, ORTEC Mod. 1113 - 10190 de 10 mm de diâmetro ativo e 7 mm de profundidade ativa, com uma janela de berílio de 5 mils e uma resolução (FWHM) de 0,49 KeV para fótons de 122 KeV do ⁵⁷Co;
- ii. sistema eletrônico de amplificação e resolução de raios gama, composto de: um Bin, ORTEC Mod. 401A; uma fonte de alta tensão, ORTEC Mod. 456 ou Mod. 459; um pré-amplificador ORTEC Mod. 120-4; um amplificador ORTEC Mod. 450 e; um analisador multicanal de 4096 canais ORTEC Mod. 6240B;
- iii. sistema de processamento de dados. Composto de: um computador DEC PDP-11/04; uma unidade de armazenamento e leitora de discos flexíveis ("floppy disk") AED Mod. 3100; uma leitora/perfuradora rápida de fita de papel DEC PC 11 e; um teletipo DEC Mod. LA 36. Estas unidades, em conjunto com o multicanal configuram o Sistema ORTEC 6240-42.

IV-2.6 Tratamento de Dados

O cálculo das concentrações de urânio e tório, foi feito utilizando programas desenvolvidos pela ORTEC para a análise dos espectros gama e, programas especialmente escritos e usados no computador PDP-11/04, para a determinação quantitativa dos elementos.

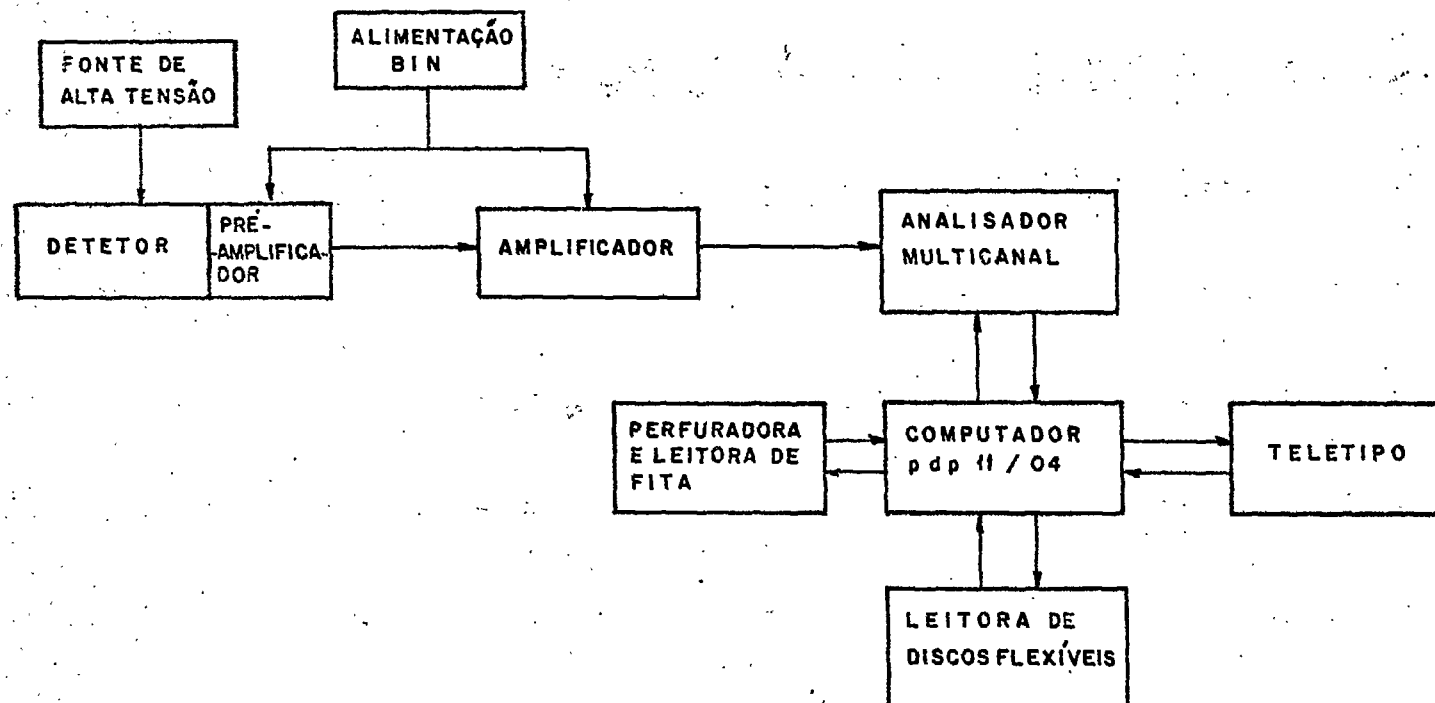


FIG. IV. 4. DIAGRAMA EM BLOCO DO SISTEMA DE DETECÇÃO E MEDIDA.

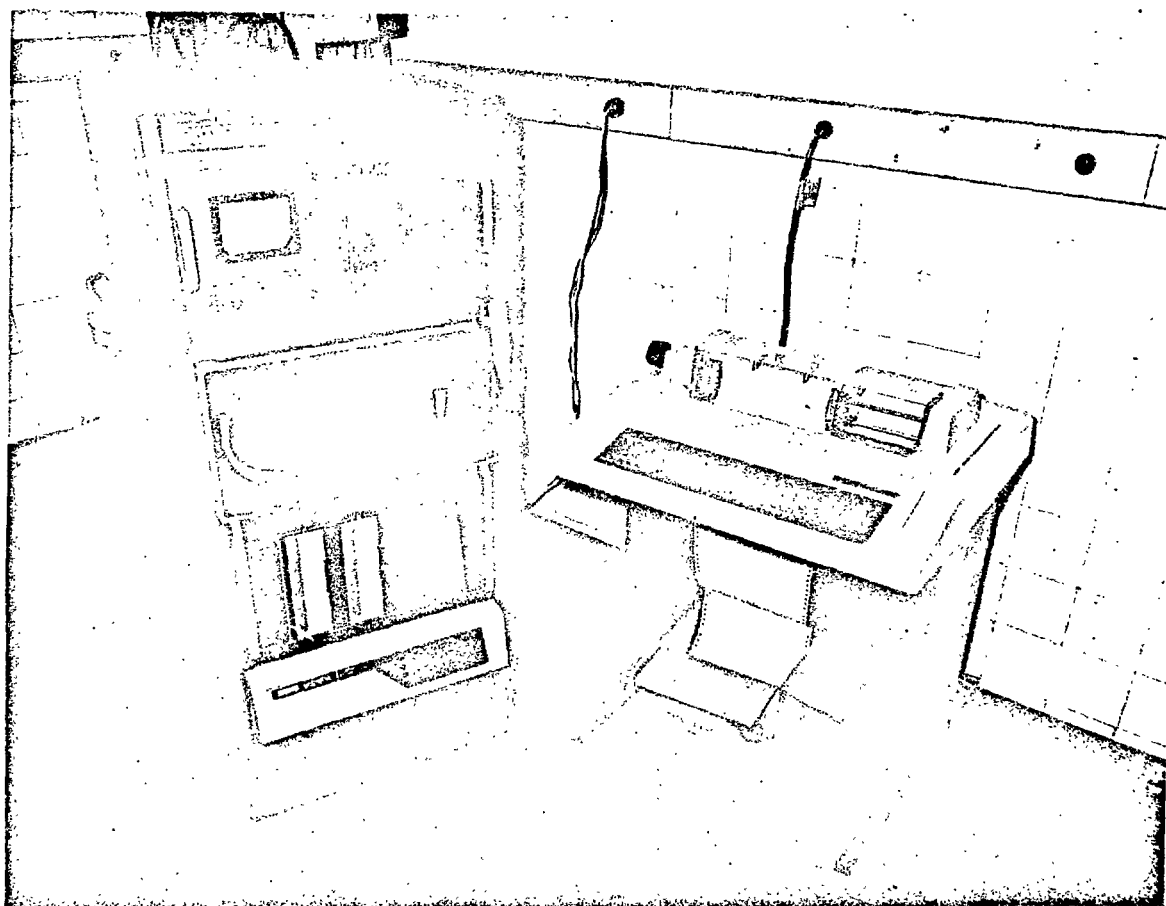


Fig. IV.5 SISTEMA ORTEC 6240-42

Os programas ORTEC, usados como rotina, foram dois e correspondem ao conjunto "software GELICAM" que opera com uma linguagem interpretativa e operativa ORACL para computador DEC PDP 11/04. Estes foram:

- i. Programa CALIBR, permite fazer três calibrações: energia vs. canal; largura do fotopico a meia altura (FWHM) vs. canal e; eficiencia do detector vs. energia do raio gama. Esta última calibração, não foi usada porque o método adotado para a determinação quantitativa, foi o de comparação das atividades medidas no padrão e na amostra;
- ii. Programa GAMMA 2, determina as áreas líquidas dos fotopicos, subtraindo a radiação de fundo ("background"), em contagens e fornece também a incerteza das medidas em percentagem assim como FWHM dos respectivos fotopicos.

Os programas escritos foram três:

- i. Programa para determinação de meias-vidas, baseado no método dos mínimos quadrados;
- ii. Programa para determinação quantitativa de elementos, baseado no método de comparação das áreas líquidas do fotopico, correspondente ao nuclídeo medido, na amostra e no padrão. Este programa faz também a correção por decaimento/radioativo e a propagação de erros envolvidos na análise;
- iii. Programa para cálculo da área do fotopico, para resolver casos em que o programa GAMMA2 não possa analisar fotopicos muito próximos. Este programa baseia-se na seguinte equação:

$$A = \sum_{i=1}^{i=n} C_i - \left(\sum_{j=1}^{j=n} b_j / j \right) n$$

onde C_i = contagens no canal i ;

b_i = "background" no canal i ;

n = número de canais do fotopico;

j = número de canais considerado para o "background".

CAPÍTULO V

RESULTADOS

Neste trabalho foram realizadas seis irradiações.

As três primeiras tiveram caráter exploratório para avaliar os diversos parâmetros envolvidos no método, otimizar os procedimentos experimentais e decidir sobre equipamentos mais adequados a serem utilizados para a medição das atividades induzidas por irradiação. Estes estudos prévios conduziram à sistematização do método usado e já descrito em detalhe no Capítulo IV.

As três últimas irradiações proporcionaram os dados quantitativos sobre as concentrações de U e Th nos carvões analisados e que se apresentam nas tabelas deste capítulo.

IV-1 CORREÇÃO DAS VARIAÇÕES DO FLUXO DE NÊUTRONS

As medições da atividade dos monitores de cobre, mostraram que o fluxo de nêutrons epitérmicos não era constante em toda a altura do cilindro de irradiação, sendo este fluxo sempre menor nas extremidades do cilindro.

Para compensar estas variações, construiu-se, para cada irradiação, um gráfico no qual se representava a altura do cilindro (em mm) em função da atividade específica dos diferentes monitores de cobre (cps/ μ g). A partir destes gráficos, obtiveram-se fatores para corrigir as atividades medidas nas diversas amostras e segundo a altura que elas ocuparam dentro do cilindro de cádmio. A Figura (V.1) ilustra as variações de fluxo de nêutrons na terceira irradiação.

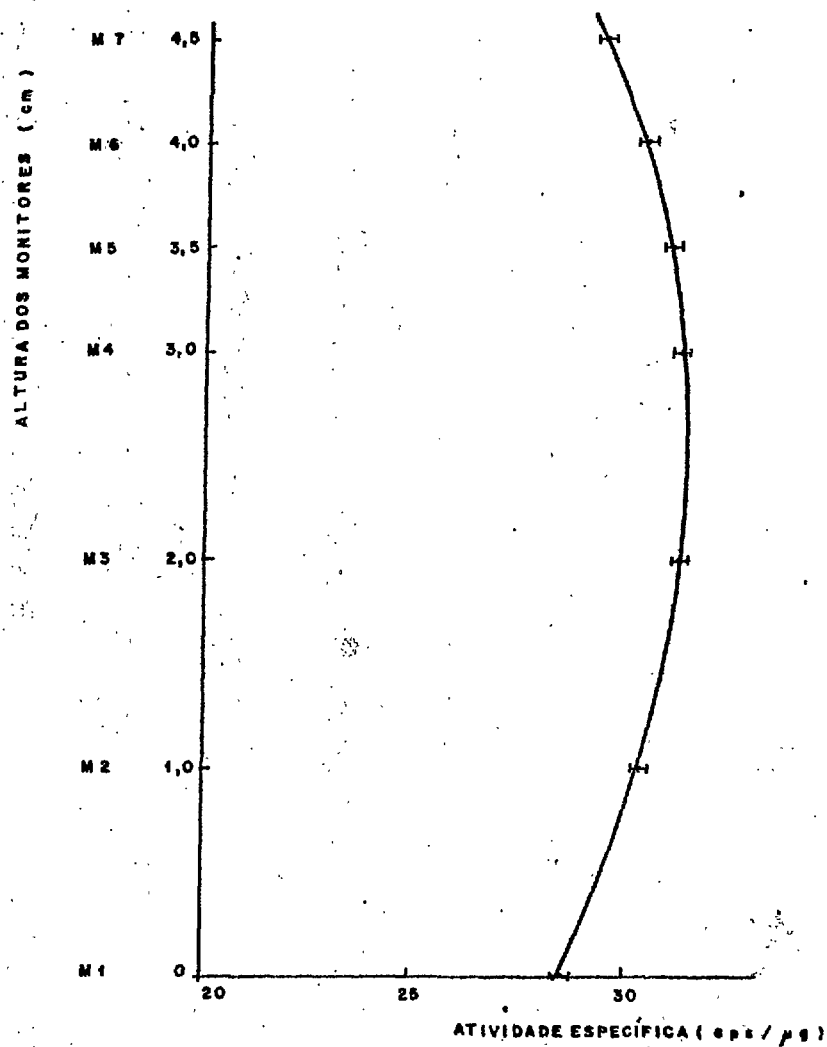


FIG. V. 1. MONITORIZAÇÃO DO FLUXO DE NÊUTRONS.

V-2 DETERMINAÇÃO DO FLUXO DE NETRONS EPITÉRMICOS

Os monitores de cobre podem também ser usados para medir a magnitude do fluxo de neutrons epitérmicos incidindo sobre o dispositivo de irradiação e nas condições de experimentação.

Utilizando-se a equação (III.4.2-5), foi efetuado um cálculo de fluxo com os dados da quinta irradiação correspondentes às atividades máxima e mínima dos monitores de cobre. Os resultados encontrados foram:

- Fluxo máximo = $5,8 \times 10^{11} \text{ n.cm}^{-2}.\text{seg}^{-1}$
- Fluxo mínimo = $5,25 \times 10^{11} \text{ n.cm}^{-2}.\text{seg}^{-1}$

V-3 CONCENTRAÇÕES DE U E Th EM CARVÕES MINERAIS DO BRASIL

V-3.1 Concentrações de Urânio

As concentrações de urânio foram determinadas por medida da atividade induzida ^{239}Np . As análises correspondem a amostras de carvão mineral de diferentes camadas e alturas das Minas Charqueadas (Tabela V.1) e Morungava (Tabela V.2), ambas do Rio Grande do Sul.

A notação com que aparecem as diferentes amostras é a original, fornecida pelo Departamento de Recursos Minerais da Comissão Nacional de Energia Nuclear.

Os desvios dos resultados individuais de cada irradiação, são os desvios encontrados na propagação de erros envolvidos: atividade medida, fluxo de neutrons, peso da amostra e desvio da concentração certificada do padrão NBS. (Apêndice IV).

O desvio das médias são os desvios padrão simples e se mostram para dar um dimensionamento da reprodutibilidade dos resultados individuais.

V-3.2 Concentrações de Tório

Foram determinadas nas mesmas amostras e nas mes-

mas irradiações em que se analisou urânio, medindo-se neste caso a atividade induzida ^{233}Pa . As observações com relação à notação das amostras e aos desvios, indicados anteriormente, são também válidas neste caso. Tabelas (V.4 e V.5).

V.4 CONCENTRAÇÕES DE U E Th NO PADRÃO NBS

Para se verificar a validade dos resultados obtidos, sensibilidade e exatidão do método, determinou-se também as concentrações de U e Th em amostras de carvão do Padrão NBS, SRM-1632a. Para este efeito, em uma ou duas amostras do padrão (irradiavam-se três, em cada experiência) mediram-se as atividades induzidas ^{239}Np e ^{233}Pa e compararam-se com os da amostra padrão utilizada como referência para todas as determinações. Os resultados se apresentam nas Tabelas (V.3 e V.6).

Pode-se observar, também, que não houve falta de homogeneidade na distribuição de urânio e tório nas quantidades de amostra padrão irradiadas (90 - 140 mg).

TABELA (V.1) - CONCENTRAÇÕES DE URÂNIO EM CARVÃO, $\mu\text{g/g}$ - MINA CHARQUEADAS, I-2-B.

Amostra	Irradiação 1	Irradiação 2	Irradiação 3	Média
I-1 Topo	$8,94 \pm 0,25$	$9,75 \pm 0,26$	$9,57 \pm 0,23$	$9,4 \pm 0,4$
I-2 Meio 1	$5,45 \pm 0,15$	$5,74 \pm 0,14$	$5,70 \pm 0,14$	$5,63 \pm 0,16$
I-3 Meio 2-A	$8,55 \pm 0,23$	$9,31 \pm 0,22$	$8,89 \pm 0,21$	$8,9 \pm 0,4$
I-4 Meio 2-B	$9,06 \pm 0,25$	$9,09 \pm 0,22$	$9,03 \pm 0,21$	$9,06 \pm 0,03$
I-5 Meio 3	$8,42 \pm 0,23$	$8,77 \pm 0,21$	$8,75 \pm 0,20$	$8,65 \pm 0,20$
I-6 BCDE	$13,39 \pm 0,37$	$13,46 \pm 0,32$	$13,19 \pm 0,31$	$13,35 \pm 0,14$

TABELA (V.2) - CONCENTRAÇÕES DE URÂNIO EM CARVÃO, μ g/g - MINA MORUNGAVA

Amostra	Irradiação 1	Irradiação 2	Irradiação 3	Média
CAMADA A 1				
II-1 Capa	18,28 \pm 0,49	19,65 \pm 0,48	19,83 \pm 0,47	19,3 \pm 0,8
II-2 Meio A	6,52 \pm 0,18	6,77 \pm 0,16	6,66 \pm 0,16	6,65 \pm 0,13
II-3 Meio B	6,87 \pm 0,19	6,79 \pm 0,16	6,66 \pm 0,16	6,77 \pm 0,11
II-4 Lapa A	19,33 \pm 0,52	18,65 \pm 0,47	18,33 \pm 0,46	18,8 \pm 0,5
II-5 Lapa B	17,88 \pm 0,49	18,35 \pm 0,46	18,49 \pm 0,46	18,2 \pm 0,3
CAMADA A				
III-1 Base	3,214 \pm 0,091	3,338 \pm 0,084	3,365 \pm 0,080	3,32 \pm 0,09
III-2 Meio	4,26 \pm 0,12	4,62 \pm 0,11	4,55 \pm 0,11	4,48 \pm 0,19
III-3 Capa	3,52 \pm 0,10	3,748 \pm 0,093	3,427 \pm 0,082	3,57 \pm 0,17

TABELA (V.2) - CONCENTRAÇÕES DE URÂNIO EM CARVÃO, $\mu\text{g/g}$ - MINA MORUNGAVA (continuação)

Amostra	Irradiação 1	Irradiação 2	Irradiação 3	Média
CAMADA B				
IV-1 Base	$3,382 \pm 0,096$	$3,718 \pm 0,092$	$3,400 \pm 0,082$	$3,50 \pm 0,19$
IV-2 Meio	$2,515 \pm 0,073$	$2,764 \pm 0,096$	$2,716 \pm 0,065$	$2,66 \pm 0,13$
IV-3 Topo	$7,97 \pm 0,22$	$8,70 \pm 0,21$	$8,04 \pm 0,19$	$8,2 \pm 0,4$

TABELA (V.3) - CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO EM CARVÃO, $\mu\text{g/g}$ - PADRÃO NBS

Amostra	Irradiação 1	Irradiação 2	Irradiação 3	Média
SRM-1632a	$1,263 \pm 0,049$	$1,278 \pm 0,037$	$1,297 \pm 0,037$	$1,279 \pm 0,017$
Concentração certificada = $1,28 \pm 0,02 \mu\text{g/g}$				

TABELA (V.4) - CONCENTRAÇÕES DE TÓRIO EM CARVÃO, $\mu\text{g/g}$ - MINA CHARQUEADAS, I-2-B

Amostra	Irradiação 1 ..	Irradiação 2 ..	Irradiação 3 ..	Média
I-1 Topo	$8,57 \pm 0,21$	$8,97 \pm 0,21$	$9,01 \pm 0,22$	$8,85 \pm 0,24$
I-2 Meio 1	$6,36 \pm 0,16$	$6,42 \pm 0,15$	$6,50 \pm 0,16$	$6,43 \pm 0,07$
I-3 Meio 2-A	$29,38 \pm 0,69$	$28,94 \pm 0,67$	$28,71 \pm 0,69$	$29,0 \pm 0,3$
I-4 Meio 2-B	$29,18 \pm 0,69$	$28,29 \pm 0,66$	$28,29 \pm 0,68$	$28,6 \pm 0,5$
I-5 Meio 3	$4,75 \pm 0,12$	$4,77 \pm 0,11$	$4,74 \pm 0,12$	$4,753 \pm 0,015$
I-6 BCDE	$18,06 \pm 0,43$	$17,73 \pm 0,41$	$17,47 \pm 0,42$	$17,8 \pm 0,3$

TABELA (V.5) - CONCENTRAÇÕES DE TÓRIO EM CARVÃO, $\mu\text{g/g}$ - MINA MORUNGAVA

Amostra	Irradiação 1	Irradiação 2	Irradiação 3	Média
CAMADA A 1				
II-1 Capa	13,78 \pm 0,33	13,91 \pm 0,32	13,90 \pm 0,30	13,86 \pm 0,07
II-2 Meio A	4,166 \pm 0,100	4,107 \pm 0,097	3,999 \pm 0,099	4,09 \pm 0,08
II-3 Meio B	4,225 \pm 0,100	4,201 \pm 0,099	3,976 \pm 0,098	4,13 \pm 0,14
II-4 Lapa A	3,404 \pm 0,093	3,112 \pm 0,077	3,166 \pm 0,085	3,23 \pm 0,16
II-5 Lapa B	2,893 \pm 0,081	3,187 \pm 0,079	3,420 \pm 0,098	3,2 \pm 0,3
CAMADA A				
III-1 Base	3,733 \pm 0,092	4,063 \pm 0,096	3,836 \pm 0,095	3,88 \pm 0,17
III-2 Meio	5,12 \pm 0,13	5,46 \pm 0,13	5,21 \pm 0,13	5,26 \pm 0,18
III-3 Capa	7,80 \pm 0,19	8,44 \pm 0,19	7,68 \pm 0,18	8,0 \pm 0,4

TABELA (V.5) - CONCENTRAÇÕES DE TÓRIO EM CARVÃO, $\mu\text{g/g}$ - MINA MORUNGAVA (continuação)

Amostra	Irradiação 1	Irradiação 2	Irradiação 3	Média
CAMADA B				
IV-1 Base	$2,893 \pm 0,073$	$3,161 \pm 0,075$	$2,932 \pm 0,074$	$3,00 \pm 0,14$
IV-2 Meio	$5,86 \pm 0,14$	$6,41 \pm 0,15$	$5,90 \pm 0,14$	$6,1 \pm 0,3$
IV-3 Topo	$10,94 \pm 0,26$	$11,85 \pm 0,28$	$11,12 \pm 0,27$	$11,3 \pm 0,5$

TABELA (V.6) - CONCENTRAÇÃO DE TÓRIO EM CARVÃO, $\mu\text{g/g}$ - PADRÃO NBS

Amostra	Irradiação 1	Irradiação 2	Irradiação 3	Média
SRM-1632a	$4,48 \pm 0,11$	$4,51 \pm 0,10$	$4,51 \pm 0,11$	$4,50 \pm 0,017$
Concentração certificada = $4,5 \pm 0,1 \mu\text{g/g}$				

TABELA (V.7) - RESULTADO FINAL DAS CONCENTRAÇÕES DE URÂNIO E TÓRIO NOS CARVÕES ANALISADOS. CONCENTRAÇÕES EM $\mu\text{g/g}$ *

Mina Charqueadas, I-2-B		
Amostras	Urânio	Tório
I-1 Topo	9,4 \pm 0,4	8,85 \pm 0,24
I-2 Meio 1	5,63 \pm 0,16	6,43 \pm 0,16
I-3 Meio 2-A	8,9 \pm 0,23	29,0 \pm 0,7
I-4 Meio 2-B	9,06 \pm 0,23	28,6 \pm 0,7
I-5 Meio 3	8,65 \pm 0,20	4,75 \pm 0,12
I-6 BCDE	13,35 \pm 0,32	17,8 \pm 0,4
Mina Morungava, Camada A. 1		
II-1 Capa	19,3 \pm 0,8	13,86 \pm 0,32
II-2 Meio A	6,65 \pm 0,16	4,09 \pm 0,10
II-3 Meio B	6,77 \pm 0,16	4,13 \pm 0,14
II-4 Lapa A	18,8 \pm 0,5	3,23 \pm 0,16
II-5 Lapa B	18,2 \pm 0,5	3,17 \pm 0,26

TABELA (V.7) - RESULTADO FINAL DAS CONCENTRAÇÕES DE URÂNIO E TÓRIO NOS CARVÕES ANALISADOS. CONCENTRAÇÕES EM $\mu\text{g/g}^*$
(continuação)

Mina Morungava, Camada A		
Amostras	Urânio	Tório
III-1 Base	$3,32 \pm 0,09$	$3,88 \pm 0,17$
III-2 Meio	$4,48 \pm 0,19$	$5,26 \pm 0,18$
III-3 Capa	$3,57 \pm 0,17$	$8,0 \pm 0,4$
Mina Morungava, Camada B		
IV-1 Base	$3,50 \pm 0,19$	$3,00 \pm 0,14$
IV-2 Meio	$2,66 \pm 0,13$	$6,1 \pm 0,3$
IV-3 Topo	$8,2 \pm 0,4$	$11,3 \pm 0,5$
Padrões da NBS		
SRM 1632 a	$1,28 \pm 0,04$	$4,5 \pm 0,1$

(*) - Para os valores das incertezas (desvios) no resultado final, foi considerada a maior incerteza, seja a da propagação de erros ou a do desvio padrão da média.

CAPÍTULO VI

DISCUSSÃO

A determinação de elementos, mediante análise por ativação em matrizes complexas como no caso do carvão, tem uma série de dificuldades devido à presença de interferentes, reque-rendo, portanto um estudo minucioso para evitar que estes ocasio-nem erros na exatidão dos resultados.

Neste trabalho, nas irradiações exploratórias, e-xaminou-se detidamente os espectros gama das amostras ativadas, procurando-se selecionar os fotopicos mais apropriados, isto é, livres de interferentes, para as determinações não só de urânio e tório, como também de outros elementos presentes no carvão. Os resultados para estes outros elementos, constituintes do chamado resíduo, serão publicados quando se concluir o exame de cada um deles, nos espectros armazenados.

A análise do urânio foi efetuada por medição da atividade induzida ^{239}Np ($t_{\frac{1}{2}} = 2,35 \text{ d}$), já que o ^{239}U formado di-retamente na reação (n, γ) tem uma vida média curta (23,5 m). Ini-cialmente, tentou-se contar os raios gama mais abundantes deste Np , 228 KeV e 278 KeV, que segundo a literatura são geralmente usados para este fim; porém a análise dos espectros indicava a pre-sença de vários interferentes. O fotopico de 228 KeV teria con-tribuição de ^{182}Ta (229,3 KeV), ^{169}Yb (229 KeV) e ^{175}Hf (229,5 KeV), e o fotopico de 278 KeV estaria misturado com ^{203}Hg (279,2 KeV) e ^{75}Se (279,5 KeV), já que todos estes elementos foram identifica-dos através de seus outros raios-gama (Apêndice V, Tabela 1).

Em vista desta situação, procurou-se outra região do espectro, e assim pensou-se também medir a atividade do Np contando dois raios-X, o de 17,25 KeV (Pu-L_{β_2}) e o de 18,28 KeV

(Pu-L _{β_1}), e o raio γ de 106,4 KeV. O detector a ser usado seria o LEPS.

O exame destes fotopicos, realizado por determinação de meias vidas, indicou que o pico de 106 KeV estava livre de interferentes e a observação do espectro mostrava-o bem definido sem outros picos próximos, como se pode ver na fotografia mostrada na Figura VI.1. O mesmo não aconteceu com os raios-X, vistos na fotografia da Figura VI.2, que além de não estarem bem resolvidos o de 17,25 KeV teria como interferente o raio-X 17,22 KeV do ^{233}Pa . (Apêndice V, Tabela 2).

Em consequência, decidiu-se usar o raio gama de 106 KeV para a medida do ^{239}Np usando-se o detector LEPS que dá uma melhor resolução para este fotopico de baixa energia.

Quanto à determinação do tório, o ^{233}Th formado na reação (n, γ) possui também uma meia vida curta (22,3 m), razão pela qual a análise foi efetuada por medida da atividade induzida após decaimento β^- , ^{233}Pa ($t_{\frac{1}{2}} = 27 \text{ d}$).

Os raios gama de maior abundância do ^{233}Pa são de: 312,300 e 340,5 KeV, mas todos eles apresentaram interferências. Assim, os interferentes do raio de 312 KeV eram ^{169}Yb (307,5 KeV), ^{192}Ir (308,4 e 316,5 KeV) e ^{239}Np (315,9 KeV); o interferente do raio gama de 300 KeV era ^{160}Tb (298,5 KeV) e; os interferentes do raio gama de 340 KeV eram $^{194\text{m}}\text{Ir}$ (338,8 KeV), ^{175}Hf (343,6 KeV) e ^{152}Eu (344,3 KeV). (Apêndice V, Tabela 1).

Destes raios gama, escolheu-se o de 312 KeV para a medição da atividade do ^{233}Pa porque é o de maior abundância e também porque deixando a amostra ativa esfriar por longo tempo, decairia completamente o ^{239}Np . Ficavam, no entanto, interferindo as atividades de 308 KeV, como pode se ver nas fotografias dos espectros nas Figuras (VI.3 e VI.4) que correspondem a amostras com maior e menor concentração de Th, respectivamente.

A contagem foi realizada utilizando-se o detector Ge(Li) e a medição da atividade do ^{233}Pa foi realizada calculando-se manualmente a área total do fotopico, em casos semelhantes

ESPECTROS DE FOTONS DE BAIXA ENERGIA DO CARVÃO IRRADIADO
USANDO DETETOR LEPS

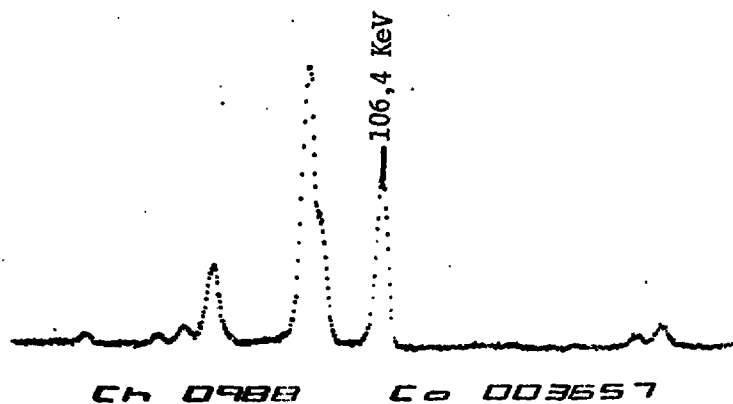


Fig. VI.1 RAIOS γ DO ^{239}Np .

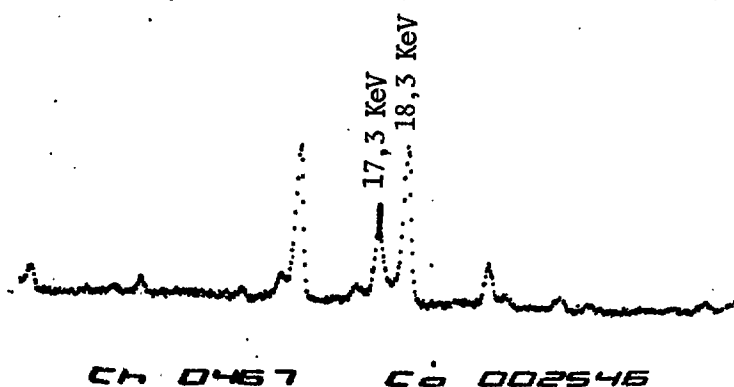


Fig. VI.2 RAIOS X DO ^{239}Pu NO DECAIMENTO DO ^{239}Np .

ESPECTROS GAMMA DO CARVÃO IRRADIADO
USANDO DETETOR GE(Li)

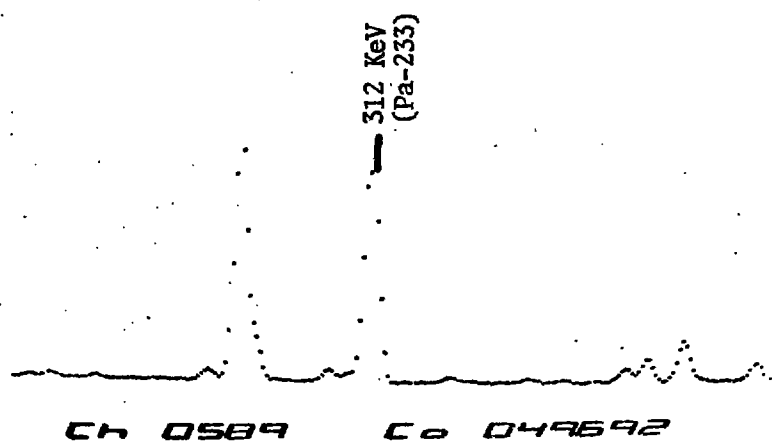


Fig. VI.3 AMOSTRA COM ELEVADA CONCENTRAÇÃO DE TÓRIO

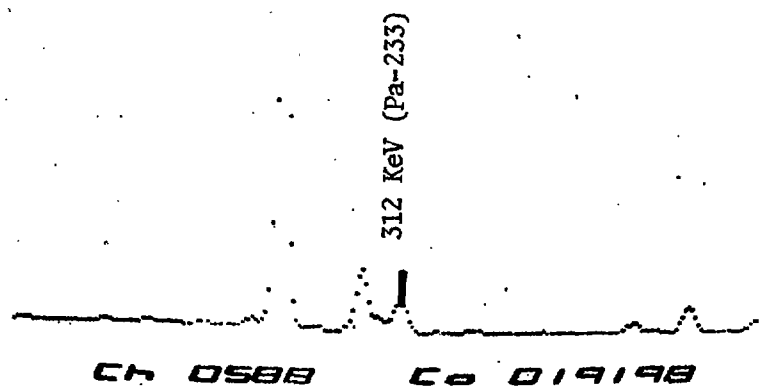


Fig. VI.4 AMOSTRA COM MENOR CONCENTRADO DE TÓRIO

aos da Figura (VI.3) ou só a metade lateral direita do fotopico, nos casos (que só foram de duas amostras) da Figura (VI.4). Em todos os casos teve-se que recorrer ao cálculo manual pois o Programa GAMMA 2 era incapaz de resolver os dois picos próximos e dar a área líquida do pico de 312 KeV.

A validade da escolha de fotopicos para contagem, o tratamento de dados e em geral de todos os procedimentos experimentais usados é confirmada com a análise dos padrões NBS. Pode-se observar nas Tabelas (V.3 e V.6) que os valores encontrados para o urânio e tório são iguais aos das concentrações certificadas pelo "National Bureau of Standards" ⁽³⁶⁾ dos Estados Unidos.

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES

Ao finalizar o presente trabalho de pesquisa, é possível assinalar as seguintes conclusões:

1. A técnica desenvolvida de análise por ativação com nêutrons epitérmicos, é apropriada para a determinação de U e Th em carvões minerais, com uma precisão média de 3%, (ver Apêndice VI);

2. A sensibilidade da técnica é da ordem de ppb, como demonstrado no caso da análise de urânio na amostra padrão NBS em que se mediu uma concentração de 110 ppb;

3. Os limites de sensibilidade, nas condições de irradiação é medida, são: 20 ppb para o urânio e 11 ppb para o tório, (ver Apêndice VII);

4. É possível realizar análises de grupos até de 20 amostras diferentes de carvão;

5. O uso de fios de cobre, como monitores de fluxo de nêutrons epitérmicos, provou ser apropriado na análise de U e Th, devido à meia vida ^{64}Cu (12,8 h) e a atividade específica produzida durante o período das irradiações;

6. Além do U e Th, é possível determinar até outros 20 elementos já qualitativamente identificados: Sm, Co, Eu, La, As, Br, Cs, Yb, Ta, Rb, Cr, Hf, Sc, Fe, Sb, Zn, Tb, Hg, Se, Zr.

7. A técnica pode ser usada como análise de rotina, inclusive usando-se para ativação o reator do IPEN, São Paulo, pois antes de se iniciarem as análises se requer de um tempo

de esfriamento em torno de 3 dias;

8. Para um fluxo de nêutrons epitérmicos de 10^{11} n.cm⁻².seg⁻¹, o tempo de irradiação apropriado é de 8 horas;

9. O melhor fotopico a ser usado para a medida do N_p é o raio gama de 106 KeV, utilizando-se um detetor LEPS. Na revisão de literatura pode-se observar que antes deste trabalho não foi usado este fotopico para determinação de urânio em carvões;

10. Em vista da crescente utilização do carvão, como fonte alternativa de energia, resultará imprescindível o controle de poluição ambiental e técnicas como a desenvolvida neste trabalho, terão grande aplicação.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - GUGLIELMI, Realdo - Carvão, A Fonte Alternativa de Energia. Pronunciamento na Comissão das Minas e Energia da Câmara dos Deputados, 5 de Junho de 1979.
- 2 - GUGLIELMI, Realdo - Carvão. Pronunciamento no Painel "O Desafio da Energia" no IX Congresso de Mineração, Ouro Preto, 9 de Agosto de 1979.
- 3 - SHELL DO BRASIL S.A., Corpo Técnico - Hidrogenação de Carvão. Revista de Química Industrial, Rio de Janeiro, 12:398-399, 1979.
- 4 - ERDTMANN, Gerhard - Determination of uranium and thorium in coal ash and power station precipitator ash and in bauxite and red sludge by activation analysis with epithermal neutrons. Kerntechnik 18. Jahrgang No. 1:36-40, 1976.
- 5 - CAPES, C.E.; McLLHINNEY, A.E.; RUSSEL, D.S.; SIRIANNI, A.F. - Rejection of Trace Metals from Coal During Beneficiation by Agglomeration. Env. Sci. Techn., 8(1):35-38, 1974.
- 6 - BERTINE, K.K.; GOLDBERG, E.D. - Fossil Fuel Combustion and the Major Sedimentary cycle. Science, 173:233-235, 1971.
- 7 - KLEIN, D.H.; RUSSEL, P. - Heavy Metals: Fallout Around a Power Plant. Env. Sci. Techn., 7(4):357-358, 1973.
- 8 - VON LEHMEN, D.J.; JUNGERS, R.H.; LEE, R.E. - Determination of Trace Elements in Coal, Fly Ash, Fuel Oil, and Gasoline - A Preliminary Comparison of Selected Analytical Techniques. Env. Sci. Techn., 46(2): 239-245, 1974.

- 9 - ONDOV, J.M.; ZOLLER, W.H.; OLMEZ, I.; ARAS, N.K.; GORDON, G.E.; RANCITELLI, L.A.; ABEL, K.H.; FILBY, R.H.; SHAH, K.R.; RAGAINI, R.C. - Elemental Concentrations in the National Bureau of Standard's Environmental Coal and Fly Ash Standard Reference Materials. *Anal. Chem.*, 47(7): 1102-1109, 1975.
- 10 - BLOCK, C.; DAMS, R. - Determination of Trace Elements in Coal by Instrumental Neutron Activation Analysis. *Anal. Chim. Acta*, 68:11-24, 1973.
- 11 - BLOCK, C.; DAMS, R. - Inorganic Composition of Belgian Coals and Coal Ashes. *Env. Sci. Techn.*, 9(2):147-150, 1975.
- 12 - RUCH, R.R.; CAHILL, R.A.; FROST, J.K.; CAMP, L.R.; GLUSKOTER, H.J. - Survey of Trace Elements in Coals and Coal-Related Materials by Neutron Activation Analysis. *J. Radioanal. Chem.*, 38:415-424, 1977.
- 13 - NADKARNI, R.A. - Multielement Analysis of Coal and Coal Fly Ash Standards by Instrumental Neutron Activation Analysis. *Radiochem. Radioanal. Letters*, 21(3-4):161,176, 1975.
- 14 - STEINNES, E.; ROWE, J.J. - Instrumental Activation Analysis of Coal and Fly Ash with Thermal and Epithermal Neutrons and Short-Lived Nuclides. *Anal. Chim. Acta*, 87:451-462, 1976.
- 15 - BRUNFELT, A.O.; STEINNES, E. - Instrumental Activation Analysis of Silicate Rocks with Epithermal Neutrons. *Anal. Chim. Acta*, 48:13-24, 1969.
- 16 - STEINNES, E. - Simultaneous Determination of Uranium, Thorium, Molybdenum, Tungsten, Arsenic, and Antimony in Granitic Rocks by Epithermal Neutron Activation Analysis. *Anal. Chem.*, 48 (11):1440-1443, 1976.
- 17 - MEYER, H.G. - Non-destructive determination of uranium and thorium in geological materials by resonance-neutron activation analysis. *J. Radioanal. Chem.*, 7:67-79, 1971.
- 18 - BRUNFELT, A.O.; ROELANDTS, I.; STEINNES, E. - Some New Methods for the Determination of Rare-Earth Elements in Geological Materials Using Thermal and Epithermal Neutron Activation.

J. Radioanal. Chem., 38:451-459, 1977.

- 19 - ALIAN, A.; SANSONI, B. - Instrumental Neutron Activation Analysis of Geological and Pedological Samples. Further Investigation of Epithermal Neutron Activation Analysis Using Monostandard Method. J. Radioanal. Chem., 59(2): 511 - 543, 1980.
- 20 - BAEDECKER, P.A.; ROWE, J.J.; STEINNES, E. - Application of Epithermal Neutron Activation in Multielement Analysis of Silicate Rocks Employing Both Coaxial Ge(Li) and low Energy Photon Detector Systems. J. Radioanal. Chem., 40:115-146, 1977.
- 21 - JANSSENS, M.; DESMET, B.; DAMS, R.; HOSTE, J. - Determination of Uranium, Antimony, Indium, Bromine and Cobalt in Atmospheric Aerosols Using Epithermal Neutron Activation and a Low-Energy Photon Detector. J. Radioanal. Chem., 26: 305-315, 1975.
- 22 - ROWE, J.J. and STEINNES, E. - Determination of 30 Elements in Coal and Fly Ash by Thermal and Epithermal Neutron-Activation Analysis. Talanta, 24:433-439, 1977.
- 23 - DAVISON, R.L.; NATUSCH, D.F.S. and WALLACE, J.R. - Trace Elements in Fly Ash. Dependence of Concentration on Particle Size. Env. Sci. Techn., 8(13):1107-1112, 1974.
- 24 - ONDOV, J.M.; RAGAINI, R.C. and BIERMANN, A.H. - Characterization of Trace Element Emissions from Coal-Fired Power Plants. International Conference on Nuclear Methods in Environmental and Energy Research. Columbia, MO, USA, 10-12, Oct. 1977. CONF-771072.
- 25 - KLEIN, D.H.; ANDREN, A.W.; CARTER, J.A.; EMERY, J.F.; FELDMAN, C.; FULKERSON, W.; LYON, W.S.; OGLE, J.C.; TALMI, Y.; VAN HOOK, R.I. and BOLTON, N. - Pathways of Thirty-Seven Trace Elements Through Coal-Fired Power Plant. Env. Sci. Techn., 9(10):973-979, 1975.

- 26 - WEAVER, N. Jack - Determination of Mercury and Selenium in Coal by Neutron Activation Analysis. Anal. Chem., 45(11): 1950-1952, 1973.
- 27 - ORVINI, E.; GILLS, T.E. and LA FLEUR, P.D. - Method for Determination of Selenium, Arsenic, Zinc, Cadmium and Mercury in Environmental Matrices by Neutron Activation Analysis. Anal. Chem., 46(9):1294-1297, 1974.
- 28 - AMIEL, Saadia - Analytical Applications of Delayed Neutron Emission in Fissionable Elements. Anal. Chem., 34(13):1683-1692, 1962.
- 29 - WALD, M. and WIEGAND, G. - Determination of Nanogram Uranium Content in Solutions by the Fission Track Method. Radiochim. Acta, 19(1):37-40, 1973.
- 30 - BECKER, A. Donald and LA FLEUR, D. Philip - Determination of Trace Quantities of Uranium in Biological Materials by Neutron Activation Analysis Using a Radip Radiochemical Separation. Anal. Chem., 44(8):1508-1511, 1972.
- 31 - WEAVER, N. Jack - Rapid, instrumental neutron activation analysis for the determination of uranium in environmental matrices. Anal. Chem., 46(9):1292-1274, 1974.
- 32 - IAEA - Neutron Fluence Measurements, Technical Reports Series No. 107, Vienna, 1970.
- 33 - LYON, Jr. S. William - Guide to Activation Analysis, New York, D. Van Nostrand Company, Inc., 1964.
- 34 - LAMARSH, J.R. - Introduction to Nuclear Reactor Theory. Massachusetts, Addison-Wesley Publishing Company, INC., 1966.
- 35 - GLASSTONE, Samuel and EDLUND, C. Milton - The Elements of Nuclear Reactor Theory. New York, D. Van Nostrand Company, INC., 1952.
- 36 - NATIONAL BUREAU OF STANDARDS, U.S. - Certificates of Analysis, Standard Reference Materials SRM 1632a. Dept. of Commerce, Washington, D.C., 20234.

APÊNDICE I

ABREVIACÕES E NOTACÕES

CNE	=	Comissão Nacional de Energia.
ENAA	=	Epithermal Neutron Activation Analysis - Análise por Ativação com Nêutrons Epitérmicos.
FWHM	=	Full Width Half Maximum - Largura a Meia Altura.
Ge(Li)	=	Detector de Germânio-Lítio.
INAA	=	Instrumental Neutron Activation Analysis - Análise por Ativação com Nêutrons Térmicos.
LEPD	=	Low Energy Photon Detector - Detector para Ftons de Baixa Energia.
NBS	=	National Bureau of Standards.
ng	=	nanograma.
PAA	=	Photon Activation Analysis - Análise por ativação com Ftons.
ppb	=	Partes por bilhão.
ppm	=	Partes por milhão.
SRM	=	Standard Reference Material - Material Padrão de Referência.
ug	=	Micrograma.
Lapa	=	Camada ou rocha subjacente a um determinado estrato.
Capa	=	Camada ou rocha imediatamente sobreposta a uma determinada camada.
Topo	=	Parte Superior da Camada.
Meio	=	Parte Intermediária da Camada.
Base	=	Parte Inferior da Camada.

National Bureau of Standards

Certificate of Analysis

Standard Reference Material 1632a

Trace Elements in Coal (Bituminous)

This Standard Reference Material is intended for use in the calibration of apparatus and the evaluation of techniques employed in the trace element analysis of coal and similar materials. The material should be dried without heat to constant weight before use.

The recommended procedures for drying are either vacuum drying at ambient temperature for 24 hours, or freeze drying in which the drying chamber is kept at room temperature. When not in use, the material should be kept in a tightly sealed bottle and stored in a cool, dark place. Long-term (>1 year) stability of this SRM has not been rigorously established. NBS will continue to monitor this material and any substantive change will be reported to purchasers.

The certified values given below are based on at least a 250-mg sample of the dried material, the minimum amount that should be used for analysis.

Element ¹	Content, $\mu\text{g/g}^2$	Element ¹	Content, $\mu\text{g/g}^2$
Arsenic ^{a,b}	9.3 \pm 1.0	Thorium ^{c,e}	4.5 \pm 0.1
Cadmium ^{c,d}	0.17 \pm 0.02	Uranium ^c	1.28 \pm .02
Chromium ^{c,e}	34.4 \pm 1.5	Vanadium ^{c,g}	44 \pm 3
Copper ^{a,e}	16.5 \pm 1.0	Zinc ^{c,d}	28 \pm 2
Lead ^{c,d}	12.4 \pm 0.6	Element	Wt. %
Manganese ^{a,e}	28 \pm 2	Calcium ^{a,g,h}	0.23 \pm 0.03
Mercury ^{a,e}	0.13 \pm 0.03	Iron ^{c,d,e,f}	1.11 \pm .02
Nickel ^{c,d}	19.4 \pm 1.0	Potassium ^{c,g}	.42 \pm .02
Selenium ^{a,e}	2.6 \pm 0.7	Sulfur ^{f,i}	1.62 \pm .03
Sodium ^{a,e}	840 \pm 40		

1. Methods of Analysis:

- | | |
|---------------------------------------|---|
| a. Atomic Absorption Spectrometry | f. Spectrophotometry |
| b. Photon Activation | g. Flame Emission Spectrometry |
| c. Isotope Dilution Mass Spectrometry | h. Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry |
| d. Polarography | i. Gravimetry |
| e. Neutron Activation | |

2. The estimated uncertainty is based on judgment and represents an evaluation of the combined effects of method imprecision, possible systematic errors among methods, and material variability for samples of 250-mg or more. (No attempt was made to derive exact statistical measures of imprecision because several methods were involved in the determination of most constituents.)

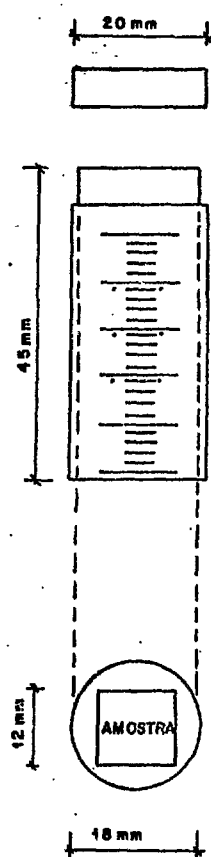
The overall direction and coordination of the analytical measurements leading to this certificate were performed in the Analytical Chemistry Division under the chairmanship of L. J. Moore.

Washington, D.C. 20234
August 29, 1979
(Revision of Certificate
dated 1-23-78)

George A. Uriano, Chief
Office of Standard Reference Materials

(over)

APÉNDICE III

DISPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS E MONITORES DENTRO
DO CILINDRO DE CÁDMIOREPRESENTAÇÃO:

- MONITORES DE FLUXO
- AMOSTRAS DE CARRÃO
- AMOSTRAS DO PADRÃO NBS.

APÊNDICE IV

TRATAMENTO DE ERROS

ERROS NAS CONCENTRAÇÕES DETERMINADAS PELO MÉTODO DE COMPARAÇÃO

As incertezas ou desvios nas concentrações determinadas para o urânio e o tório, foram calculadas fazendo a propagação dos erros envolvidos segundo a equação:

$$Em_x = \frac{m_p A'_x M_p}{A'_p M_x} \left[\left| \frac{Em_p}{m_p} \right|^2 + \left| \frac{EA'_x}{A'_x} \right|^2 + \left| \frac{EM_p}{M_p} \right|^2 + \left| \frac{EA'_p}{A'_p} \right|^2 + \left| \frac{EM_x}{M_x} \right|^2 \right]^{1/2}$$

onde:

Em_x = erro na concentração do elemento analisado na amostra desconhecida, ($\mu\text{g/g}$);

m_p, Em_p = concentração e erro do elemento analisado na amostra padrão, ($\mu\text{g/g}$);

A'_x, EA'_x = atividade específica e erro do radionuclídeo analisado na amostra desconhecida, (cps/mg);

A'_p, EA'_p = atividade específica e erro do radionuclídeo analisado na amostra padrão, (cps/mg);

M_x, EM_x = atividade específica e erro do monitor de fluxo na posição correspondente à amostra desconhecida, (cps / mg);

M_p, EM_p = atividade específica e erro do monitor de fluxo na posição correspondente à amostra padrão, (cps/mg).

Os erros de cada parâmetros envolvido na equação acima, foram calculados da seguinte forma:

1. ERRO DA CONCENTRAÇÃO DO ELEMENTO ANALISADO NO PADRÃO, Em_p .

Os desvios das concentrações do urânio e tório, nos padrões, são fornecidos pela NBS. Estes valores são, respectivamente, para o urânio e tório: 0,02 e 0,1 (Apêndice II).

2. ERRO NAS ATIVIDADES ESPECÍFICAS, EA^1 e EM .

$$EA^1 \text{ ou } EM = \frac{A}{P} \left[\left(\frac{EA}{A} \right)^2 + \left(\frac{EP}{P} \right)^2 \right]^{1/2}$$

Onde : EA = atividade específica da amostra desconhecida (x) ou do padrão (p); (cps/mg);

EM = atividade específica do monitor de fluxo na amostra desconhecida (x) ou no padrão (p); (cps/mg);

A, EA = atividade e erro da amostra ou do padrão, (cps);

P, EP = peso e erro da amostra ou do monitor, (mg).

2.1 CÁLCULO DO ERRO DA ATIVIDADE, EA :

$$EA = EC/TC$$

Onde : EC = erro na contagem (contagens);

TC = tempo de contagem (seg.)

O erro na contagem, calcula-se utilizando a seguinte equação:

$$EC = \left[(EC_t)^2 + (EC_{Bg})^2 \right]^{1/2}$$

Onde : EC_t = erro na contagem total.

EC_{Bg} = erro na contagem do background.

Estes erros são calculados por:

$$EC_t = (C_t)^{1/2} \text{ e } EC_{Bg} = (C_{Bg})^{1/2}$$

$$EC = (C_t + C_{Bg})^{1/2} \text{ e } EC = (C_L + 2C_{Bg})^{1/2}$$

Onde : C_t = contagem total;

C_{Bg} = contagem do "background";

C_L = contagem líquida, $(C_t - C_{Bg})$.

2.2 ERRO NO PESO DAS AMOSTRAS E MONITORES, EP :

Para os monitores de fluxo, este erro foi de $\pm 0,01\text{mg}$, que corresponde à incerteza da balança utilizada nas pesagens. No caso das amostras de carvão o erro considerado foi de $\pm 0,02\text{mg}$, devido que as massas dos carvões foram determinados apartir da subtração de duas pesagens.

APENDICE V

TABELA 1

RADIONUCLÍDEOS INTERFERENTES NA DETERMINAÇÃO DO U E Th, UTILIZANDO DETECTOR Ge(Li)		
Radionuclídeo Analisado	Raios γ (KeV)	Radionuclídeos Interferentes
²³⁹ Np (U)	228	¹⁸² Ta(229KeV); ¹⁶⁹ Yb(229KeV); ¹⁷⁵ Hf(229KeV).
	279	²⁰³ Hg(279,2KeV); ⁷⁵ Se(279,5KeV).
²³³ Pa (Th)	300	¹⁶⁰ Tb(298,5KeV).
	312	¹⁶⁹ Yb(307,5KeV); ²³⁹ Np(315,9KeV); ¹⁹² Ir(308,4KeV).
	340	¹⁷⁵ Hf(343,6KeV); ¹⁵² Eu(344,3KeV); ^{194m} Ir(339KeV).

TABELA 2

RADIONUCLÍDEOS INTERFERENTES NA DETERMINAÇÃO DO U (²³⁹ Np) UTILIZANDO DETECTOR LEPS		
Energia (KeV)	Tipo de Radiação	Possíveis Interferentes
14,28	Pu K _{α_1} (+K _{α_2})	⁸² Br (14,11 KeV).
17,25	Pu L _{β_2}	²³³ Pa (17,22 KeV).
18,28	Pu L _{β_1}	
99,46	Pu K _{α_2}	²³³ Pa(98,43KeV); ¹⁸² Ta(100KeV).
103,65	Pu K _{α_1}	¹⁵³ Sm(103,2KeV); ¹⁵³ Gd(103,2KeV).
106,4	γ	²³³ Pa(103,9KeV).

APÊNDICE VI

PRECISÃO DOS RESULTADOS

Mina	Amostra	Coeficiente de Variação *, %	
		Uranio	Tório
C H A R Q U E A D A S	I-1 Topo	4,3	2,7
	I-2 Meio 1	2,8	1,0
	I-3 Meio 2-A	4,5	1,0
	I-4 Meio 2-B	0,3	1,8
	I-5 Meio 3	2,3	0,3
	I-6 B C D E	1,0	1,7
M O R U N G A B A	Camada A 1		
	II-1 Capa	4,1	0,5
	II-2 Meio A	2,0	2,0
	II-3 Meio B	1,6	3,4
	II-4 Lapa A	2,7	4,9
	II-5 Lapa B	1,6	8,2
	Camada A		
	III-1 Base	2,7	4,4
	III-2 Meio	4,2	3,4
	III-3 Capa	4,8	5,0
	Camada B		
	IV-1 Base	5,4	4,7
	IV-2 Meio	4,9	4,9
	IV-3 Topo	4,9	4,4
Padrão NBS	SRM 1632 a	1,3	0,4

* Este conjunto foi calculado de acordo com a equação $V = (\sigma/\bar{x})100$ onde σ é o desvio padrão e \bar{x} é a média das concentrações.

NOTA: Os coeficientes de variação determinados a partir dos desvios obtidos pela propagação de erros nas amostras de carvão foram de 2,3% a 2,5% para o urânio e o tório. Nos padrões do NBS, o valor do coeficiente foi de 2,9% para o urânio e 2,3% para o tório.

APÊNDICE VII

CÁLCULO DO LIMITE DE SENSIBILIDADE

Pela definição de limite de sensibilidade (seção III.4.2.3) tem-se que:

$$\frac{EC}{C_L} \times 100 = 10\%$$

Segundo o Apêndice IV :

$$EC = (C_L + 2C_{BG})^{1/2}$$

Substituindo EC na primeira equação e resolvendo se obtém :

$$0,01 \times C_L^2 - C_L - 2 \times C_{BG} = 0$$

$$C_L = \frac{1 + (1 + 0,08 \times C_{BG})^{1/2}}{0,02}$$

Esta equação permite calcular a contagem líquida, para um determinado "background" tal que o erro máximo seja de 10%. A partir dessa contagem líquida será possível obter o limite de sensibilidade para uma determinação quantitativa.

1. LIMITE DE SENSIBILIDADE PARA O URÂNIO.

O limite de sensibilidade, foi calculado, a partir dos resultados obtidos para o urânio na amostra padrão, na terceira irradiação.

Dados Referentes ao padrão :

massa da amostra padrão	= 0,13030g
concentração de urânio no padrão	= 1,28 µg/g
tempo de resfriamento	= 5,7d
tempo de contagem	= 2000 seg.

contagem líquida do fotopico de 106 KeV = 10996
 contagem do "background" = 8196
 detetor = LEPS

1.1 Cálculo do C_L :

$$C_L = 1 + \frac{(1 + 0,08 (8196))^{1/2}}{0,02} = 1331 \text{ contagens}$$

1.2 Cálculo da contagem líquida por micrograma de urânio:

$$\frac{10996}{0,13030 \times 1,28} \quad \frac{\text{contagens}}{\text{g} \times \mu\text{g/g}} = 65930 \text{ contagens}/\mu\text{g}$$

1.3 Cálculo do limite de sensibilidade:

$$\frac{1331}{65930} \quad \frac{\text{contagens}}{\text{contagens}/\mu\text{g}} = 0,020 \mu\text{g} = 20\text{ng} = 20 \times 10^{-9} \text{g}$$

Portanto, nas condições de irradiação e medida, o limite de sensibilidade nas determinações de urânio será de 20 ppb de urânio.

2. LIMITE DE SENSIBILIDADE PARA O TÓRIO:

Este limite de sensibilidade, foi calculado, tomando como base os resultados obtidos para a amostra padrão, na segunda irradiação.

Dados Referentes ao padrão:

massa da amostra padrão = 0,13664g
 concentração de tório no padrão = 4,5µg/g
 tempo de resfriamento = 18d
 tempo de contagem = 20.000 seg.
 contagem líquida do fotopico de 312 KeV = 171404
 contagem do "background" = 42509
 detetor = Ge(Li)

Seguindo o mesmo procedimento, visto acima para o urânio, tem-se que o limite de sensibilidade na determinação do tório será $10,6 \times 10^{-9} \text{g} = 10,6 \text{ ppb de tório.}$